



TITLE:

遷移金属イオンおよび希土類イオンの配位子場制御と光学特性に関する基礎的研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

石原, 嗣生

CITATION:

石原, 嗣生. 遷移金属イオンおよび希土類イオンの配位子場制御と光学特性に関する基礎的研究. 京都大学, 1998, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1998-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3135654>

RIGHT:

②

遷移金属イオンおよび希土類イオンの配位子場制御と
光学特性に関する基礎的研究

石 原 嗣 生

目 次

第1章 緒 論	・ ・ ・ ・ ・ 1
参考文献	・ ・ ・ ・ ・ 8
第2章 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ 含有透明結晶化ガラスの微細構造と光吸収スペクトル	
2. 1 緒 言	・ ・ ・ ・ ・ 10
2. 2 実 験	・ ・ ・ ・ ・ 14
2. 2. 1 ガラスの作製	・ ・ ・ ・ ・ 14
2. 2. 2 ガラスの熱処理	・ ・ ・ ・ ・ 15
2. 2. 3 結晶子サイズおよび可視吸収スペクトルの測定	・ ・ ・ ・ ・ 15
2. 3 結果および考察	・ ・ ・ ・ ・ 15
2. 3. 1 析出結晶相の同定と結晶子サイズ	・ ・ ・ ・ ・ 15
2. 3. 2 析出結晶の形状	・ ・ ・ ・ ・ 18
2. 3. 3 可視吸収スペクトル	・ ・ ・ ・ ・ 24
2. 3. 4 結晶子サイズと可視吸収スペクトルの関係	・ ・ ・ ・ ・ 24
2. 4 結 言	・ ・ ・ ・ ・ 29
参考文献	・ ・ ・ ・ ・ 30
第3章 $\text{LiGa}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ 含有透明結晶化ガラスの微細構造と光吸収スペクトル	
3. 1 緒 言	・ ・ ・ ・ ・ 31
3. 2 実 験	・ ・ ・ ・ ・ 32
3. 3 結果および考察	・ ・ ・ ・ ・ 34
3. 3. 1 析出結晶の形状とサイズ	・ ・ ・ ・ ・ 34
3. 3. 2 光吸収スペクトル	・ ・ ・ ・ ・ 37
3. 3. 3 Co^{2+} イオンの濃度の影響	・ ・ ・ ・ ・ 42
3. 4 結 言	・ ・ ・ ・ ・ 45
参考文献	・ ・ ・ ・ ・ 46
第4章 ゼル・ゲル法による Fe^{3+} および Co^{2+} 含有 LiAl_5O_8 膜の作製と光学特性	
4. 1 緒 言	・ ・ ・ ・ ・ 47

4. 2 実 験	・ ・ ・ ・ ・ 4 9
4. 2. 1 膜の作製	・ ・ ・ ・ ・ 4 9
4. 2. 2 測定	・ ・ ・ ・ ・ 4 9
4. 3 結果および考察	・ ・ ・ ・ ・ 5 0
4. 3. 1 ゼル・ゲル法で作製した LiAl_5O_8 膜の結晶構造	・ ・ ・ ・ ・ 5 0
4. 3. 2 膜の構造観察	・ ・ ・ ・ ・ 5 8
4. 3. 3 $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Fe}^{3+}$ 膜の光学特性	・ ・ ・ ・ ・ 5 8
4. 3. 4 $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ 膜の光学特性	・ ・ ・ ・ ・ 6 4
4. 4 結 言	・ ・ ・ ・ ・ 6 8
参考文献	・ ・ ・ ・ ・ 6 9

第 5 章 Sm^{2+} 含有アルミノケイ酸塩系化合物およびガラスの作製と蛍光特性	
5. 1 緒 言	・ ・ ・ ・ ・ 7 1
5. 2 実 験	・ ・ ・ ・ ・ 7 4
5. 2. 1 Sm^{2+} 含有アルカリ土類長石の作製	・ ・ ・ ・ ・ 7 4
5. 2. 2 スパッタ法による Sm^{2+} 含有アルミノケイ酸塩系ガラスの作製	・ 7 5
5. 2. 3 評価	・ ・ ・ ・ ・ 7 9
5. 3 結果および考察	・ ・ ・ ・ ・ 7 9
5. 3. 1 Sm^{2+} 含有アルカリ土類長石の結晶構造	・ ・ ・ ・ ・ 7 9
5. 3. 2 Sm^{2+} 含有アルカリ土類長石の蛍光スペクトル	・ ・ ・ ・ ・ 8 3
5. 3. 3 Sm^{2+} 含有アルミノケイ酸塩系ガラスの蛍光スペクトル	・ ・ ・ ・ ・ 8 9
5. 3. 4 Sm^{2+} 含有アルミノケイ酸塩系結晶およびガラスの蛍光 スペクトルの比較	・ ・ ・ ・ ・ 9 7
5. 4 結 言	・ ・ ・ ・ 1 0 2
参考文献	・ ・ ・ ・ 1 0 4

第 6 章 希土類イオンを含有するヘキサセルジアンの特ライボルミネッセンス	
6. 1 緒 言	・ ・ ・ ・ 1 0 5
6. 2 トライボルミネッセンスの放出特性および放出機構	・ ・ ・ ・ 1 0 5
6. 3 実 験	・ ・ ・ ・ 1 0 8
6. 3. 1 試料の作製	・ ・ ・ ・ 1 0 8

6. 3. 2 測定	・ ・ ・ ・ 1 0 8
6. 4 結果および考察	・ ・ ・ ・ 1 0 8
6. 4. 1 析出結晶相	・ ・ ・ ・ 1 0 8
6. 4. 2 トライボルミネッセンス	・ ・ ・ ・ 1 0 9
6. 4. 3 フォトルミネッセンスとトライボルミネッセンス スペクトルとの比較	・ ・ ・ ・ 1 0 9
6. 5 結 言	・ ・ ・ ・ 1 2 1
参考文献	・ ・ ・ ・ 1 2 1

結 論	・ ・ ・ ・ 1 2 3
-----	---------------

謝 辞	・ ・ ・ ・ 1 2 7
-----	---------------

原著論文のリスト	・ ・ ・ ・ 1 2 8
----------	---------------

第1章 緒 論

同じ Cr^{3+} イオンを含む酸化物結晶であっても、ルビー ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) は赤色、アレキサンドライト ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$) は青緑色、酸化クロム (Cr_2O_3) は緑色とそれぞれ異なった色を示す。これらの結晶の色が異なるのは、結晶中の Cr^{3+} イオンの 3d 電子間の遷移により吸収される可視光の波長帯がそれぞれ異なっているからである。これらの結晶中で、 Cr^{3+} イオンは 6 つの O^{2-} イオンが八面体配位した CrO_6 の構造を有しており、 Al_2O_3 と Cr_2O_3 の結晶構造は全く同じである。6 配位の Cr^{3+} イオンと Al^{3+} イオンのイオン半径は、それぞれ、0.0755nm および 0.0675nm であり、 Cr^{3+} イオンの方が大きい。したがって、 Cr^{3+} イオンが Al_2O_3 中の Al^{3+} イオンのサイトと置換した場合は、 Cr_2O_3 中の Cr^{3+} イオンと O^{2-} イオンとの結合距離よりも Al_2O_3 中の Cr^{3+} イオンと O^{2-} イオンとの結合距離の方が短くなる。すなわち、 Cr^{3+} イオンの O^{2-} イオンによる配位子場の影響が異なるので Cr^{3+} イオンの 3d 電子間の遷移により生じる可視光の吸収波長が異なり、それぞれ違う色を示している。このように結晶の色の変化が視覚的にとらえられるのは、3d 殻が不完全殻であって配位子場の影響が大きく現れる遷移金属イオンを含有している場合である。一方、同じように不完全殻をもつイオンであっても希土類イオンのように 4f 殻が不完全殻である場合には配位子場の影響が小さいので吸収波長帯にはほとんど変化は現れない。

Cr^{3+} イオンや Co^{2+} イオンなどの遷移金属イオンでは、不完全殻である 3d 軌道がイオンの最も外側に存在するため、3d 電子は配位子場の影響を強く受ける。これらのイオンが結晶中に取り込まれると、イオンのエネルギー準位やその広がりおよび準位間の遷移確率が、自由イオンの場合と比較して大きく変化する¹⁾²⁾。自由イオンの場合は、3d 電子の 5 つの軌道が縮重しているが、結晶中に取り込まれ配位子が八面体配位の場合は、 $6Dq$ の固有値を持った 2 重縮重の e_g 軌道と $-4Dq$ の固有値を持った 3 重縮重の t_{2g} 軌道に分裂する。このエネルギー準位の分裂は、 e_g 軌道は配位子に向かって広がり、配位子の間に向かって広がっている t_{2g} 軌道と比較すると配位子からの静電的反発を受けやすいためにこの分裂が生じている。一方、四面体配位の場合は、 $4Dq$ の固有値を持った 3 重縮重の t_{2g} 軌道と $-6Dq$ の固有値を持った 2 重縮重の e_g 軌道に分裂する。このエネルギー準位の分裂は、 e_g 軌道および t_{2g} 軌道のどちらも直接配位子に向かっては広がっていないが、 t_{2g} 軌道の向きの方が配位子に近いので t_{2g} 準位がエネルギー的に上昇し、 e_g 準位は安定化するために生じている。四面体配位の場合の中心金属イオンのエネルギー準

位は、八面体配位の場合の中心金属イオンのエネルギー準位とは逆転しており、配位子の数が少ないことおよびその幾何学的配置によりその分裂の大きさを示す $10Dq$ の値は、八面体配位の場合の約半分である。ただし、3d 電子間のクーロン相互作用が配位子場ポテンシャルに比べて無視できない場合は、同じ電子配置でも状態によってエネルギー準位は異なる。このように配位子場の影響でエネルギー準位の分裂が起こり、遷移金属イオンに局在している 3d 電子が満たされない場合には $3d^n$ 準位間の遷移により可視領域に吸収スペクトルが現れる。

四面体配位と八面体配位の両方のサイトを有するスピネル結晶中で遷移金属イオンがどのような配置をとるかを調べることにより、八面体配位および四面体配位に対する遷移金属イオンの相対的安定性が明らかになる。スピネル結晶³⁾は、 AB_2O_4 の式で表され、A は 2 価の II A 族イオンまたは遷移金属イオンであり、B は、3 価の III A 族イオンまたは遷移金属イオンである。単位格子は AB_2O_4 の 8 個のユニットからなり、 O^{2-} イオンは、64 個の四面体サイトと 32 個の八面体サイトを持つ立方最密格子を形成する。 $MgAl_2O_4$ の様な正スピネルでは、 Mg^{2+} イオンは四面体サイトの 1/8 を占め、 Al^{3+} イオンは八面体サイトの 1/2 を占める。2 価の陽イオンは配位数 4、3 価の陽イオンは配位数 6 をとることになるので、これが最も安定した配置となる。これに対して、A 陽イオンと B 陽イオンの半分の場所が入れ替わった逆スピネル構造は、A 陽イオンと B 陽イオンの半分が八面体サイトを占め、B 陽イオンの残り半分が四面体サイトを占めたものである。

例えば、 Cr^{3+} イオンは、四面体配位よりも八面体配位の方が非常に安定であり、正スピネル中で八面体配位をとる。 Cr^{3+} イオンは、ガラス中においても八面体配位をとり易いが、ガラスにおける配位子場強度は一般に結晶と比較すると弱く、 4T_2 準位が 2E 準位よりも低くなり、その結果、ストークスシフトを伴った幅の広い発光が観察される⁴⁾。ルビーやスピネルのような配位子場の強い結晶中に Cr^{3+} イオンが取り込まれた場合、 4T_2 準位が 2E 準位より高くなるため、 2E 準位からの鋭い発光が観察され、この発光は、初期の頃の固体レーザーとしてよく利用された⁵⁾。一方、 Co^{2+} イオンは、四面体配位でも八面体配位でも安定化エネルギーはほぼ同じであり、四面体配位をとる。逆スピネル構造を有する $LiGa_5O_8$ 結晶に入り込まれた Co^{2+} イオンは四面体配位の Ga^{3+} イオンと置換し、 ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ 遷移に基づく吸収において、フォトケミカルホールバーニング(PHB)が観察されている⁶⁾。このように配位子場を制御することにより、種々の光学特性を有する材料を作製することが可能である。

結晶の配位子場に影響を及ぼす他の要因として、結晶の大きさが小さくなることによ

る配位子場の強度の変化、揺らぎおよびばらつきがあると考えられる。結晶の大きさが約 10nm の場合、表面に存在する原子数は結晶を構成する全原子数の 10%程度になり、バルクとは異なる表面に存在する原子に特有な性質が結晶の性質に影響を及ぼすようになる。表面に存在する原子は表面に垂直な方向によく動き、その結果、表面に存在する原子の固有振動数が減少する。すなわち、表面の効果による格子振動のソフト化、つまりは、デバイ温度の低下によりバルク材料とは異なった性質を示すようになる⁷⁾。また、表面の効果は結晶の直径に逆比例して増加し、超微粒子の光学的性質として、Au 微粒子などで見られるプラズモン吸収⁸⁾および CdS などの半導体微粒子で見られるブルーシフト⁹⁾などが検討されているが、結晶の微粒子化による配位子場への影響については検討されていない。また、微粒子化することにより透明結晶化ガラスおよび透光性の薄膜を作製することが可能である。結晶の大きさが可視光の波長よりも小さく、かつ結晶と残存するガラス相との屈折率が近い値を持っており、結晶の光学異方性が大きくない場合は、透明結晶化ガラスが得られる。析出結晶が、 β 石英、ムライトおよびスピネルなどの場合に透明結晶化ガラスが得られている¹⁰⁾。また、ゾル・ゲル法を用いると透光性の薄膜を作製することが可能である¹¹⁾。

著者は、特定の組成のガラスを熱処理することにより $ZnAl_2O_4$ および $LiGa_5O_8$ 結晶が析出した透明結晶化ガラスを作製できることを見いだした。また、ゾル・ゲル法により、透光性の $LiAl_5O_8$ 膜を作製することが可能であることを見いだした。さらに、ガラスおよび薄膜作製時に遷移金属イオンを添加することにより、これらのスピネル結晶中に遷移金属イオンを取り込むことができ、さらに、作製した透明材料の吸収スペクトルを測定することにより、結晶サイズの配位子場への影響を明らかにした。

光吸収と同様、光活性イオンを取り囲むイオンの配位状態により影響される光学特性に発光スペクトルがある。希土類イオンの 4f 電子は、その外側にある $5s^2$ 、 $5p^6$ 電子によって外部の影響から遮蔽されているために、そのエネルギー準位は、環境にあまり依存せず、イオン固有の値とほぼ同じ値をとる¹²⁾¹³⁾。これは遷移金属イオンの 3d 電子や希土類イオンの 5d 電子が配位子場の影響を強く受けるのと対照的であって、3 価の希土類イオンの 4fⁿ エネルギー準位の配位子の違いによる変動は、わずかに数百 cm^{-1} 程度であってそれらの準位間の遷移による吸収帯にはほとんど変化が現れない。一方、4f 準位間の遷移による発光は、主に電気双極子遷移および磁気双極子遷移による。自由イオンの f-f 電気双極子遷移は、禁制遷移であるが、結晶中においては、結晶場の奇の成分によって 4f 軌道と逆の偶奇性を持つ準位が混ざり、これを通して電気双極子遷移が

ある程度可能になる。反転対称のない格子点を置換することにより f-f 電気双極子遷移が強まるのはこのためである。ガラス中においては、ドーパしたイオンのサイトの対称性が低いことから f-f 電気双極子遷移が非常に強まる。このような状況がよく現れている例は、 Eu^{3+} イオンの発光スペクトルの母体結晶構造による変化である¹⁴⁾。配位子場の影響で、ある程度可能となった f-f 電気双極子遷移の遷移確率は、Judd¹⁵⁾と Ofelt¹⁶⁾による理論（Judd-Ofelt 理論）によって計算することができる。 $4f^n$ 準位と同程度のエネルギーを持つ準位に、 $4f^{n-1}5d$ 状態と、隣接した陰イオンから $4f$ 軌道に 1 個の電子が移動した電荷移動状態（CTS）がある。これらの状態は、 $4f^n$ 準位と異なり、配位子場の影響を強く受けるので、イオン固有のエネルギー値を示すことはできないが、希土類イオン間の相対関係は、配位子場が変わってもほぼ保たれる。特に、これらの遷移は許容遷移であるので、強い吸収バンドとして観測される。代表的な発光遷移としては、 Ce^{3+} イオンの $5d$ 軌道から $4f$ 軌道への遷移がよく知られている¹⁷⁾。

上述のように、希土類イオンは、遷移に関係する $4f$ 電子が外側にある $5s^2 5p^6$ 電子によって遮蔽されているために周りとの結合が弱く、ゼロフォノン線の幅が狭い。このゼロフォノン線の幅が狭いこと、すなわち、均一幅が狭いことを利用して Sm^{2+} イオンを含有する結晶における室温での PHB の研究が盛んに行われている¹⁸⁾⁻²⁰⁾。 Sm^{2+} イオンの f-f 遷移による吸収スペクトルに、線幅の狭いレーザー光を照射するとレーザー波長に相当する配位子場エネルギーを持つ Sm^{2+} イオンが選択的に励起され、 Sm^{2+} イオンが Sm^{3+} イオンへの光化学反応を起こし吸収スペクトルにホールが形成される。ホールの形成を室温で行うためには、室温での均一幅が配位子場のばらつきを反映する不均一幅よりも狭いことが必要である。均一幅は温度の上昇により広がるが、不均一幅はほとんど変化しない。そこで、混晶化を行って母体結晶中の配位子場のばらつきを大きくしピークの不均一幅を広げる試みがなされてきた。混晶化を行っても均一幅は、ほとんど変わらない。その結果、 $\text{BaFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 結晶¹⁸⁾では、液体窒素温度でホールの形成が可能となり、さらに、 $\text{SrFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 結晶¹⁹⁾では室温での PHB が可能となった。混晶化によって不均一幅を広げる試みは、 $\text{M}_y\text{M}'_{1-y}\text{FCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) のアルカリ土類金属の混晶結晶で続けられ、その結果、 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 結晶²⁰⁾では 40cm^{-1} もの不均一幅が得られている。しかしながら、これらの混晶では大きな単結晶が得られず、PHB の測定は粉末で行われている。

これに対して、近年、ガラスの不均一構造に起因する配位子場の多様性により不均一幅を広げる方法が注目されている。現在までに、 Sm^{2+} イオンを含有する Hf-Ba-La-Al-Na-F

系および Al-Hf-F 系のフッ化物ガラス²¹⁾²²⁾、 $\text{R}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系 (R : アルカリ金属)、 $\text{RO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系 (R : アルカリ土類金属) のホウ酸塩ガラス²³⁾⁻²⁵⁾ および $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のケイ酸塩ガラス²⁶⁾ において、室温でのホールの形成が報告されている。これらのガラスでは、 $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 線が吸収スペクトルで観察できるほどの吸収断面積を有していないため、PHB 測定は、吸収スペクトルの代わりに $^5\text{D}_0$ からの発光の励起スペクトルで測定が行われている。梅津ら²⁷⁾は、 $\text{SrFCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}:\text{Sm}^{2+}$ 粉末をプレスした試料に、集光光学系を用い約 $5\mu\text{m}$ の光束径のレーザーを照射し、 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ の蛍光を測定することによって PHB の測定を行っている。そして、ピット程度の微小領域での信号強度について検討を行っている。光メモリー材料への応用のためには、結晶およびガラスの吸収スペクトルよりも励起スペクトルにより PHB の測定を行う方が実用的である。そのためには、強い蛍光を示す材料を探索する必要がある。

ところが、 Sm^{2+} イオンを含有する蛍光体として、アルカリ土類ハロゲン化物およびアルカリ土類硫化物などの系が報告されているにすぎず²⁸⁾²⁹⁾、他の希土類イオンでは実用蛍光体として用いられている酸化物系では、 Sm^{3+} イオンの状態が非常に安定で Sm^{2+} イオンには還元されにくいいためほとんど検討されていない。また、 Sm^{2+} イオンの場合、 Eu^{3+} イオンと同じ $4f^6$ 電子配置をとるが Eu^{3+} イオンと比べて $4f^6 5d$ 状態のエネルギーはかなり低い。その結果、 Sm^{2+} イオンが置換する陽イオンの大きさの違いにより、 Sm^{2+} イオンの発光の始準位が異なる。例えば、母体が CaF_2 の場合は、 Sm^{2+} イオンの $4f^6 5d$ 準位が $4f^6$ 励起準位の下になり³⁰⁾、d-f 遷移による幅広い発光を示す。これに対して、 SrF_2 および BaF_2 の場合は、 $4f^6$ 準位の方が $4f^6 5d$ 準位より低いので、 $4f^6$ 準位の $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ 遷移による発光を示す³¹⁾³²⁾。このように $4f^6 5d$ 状態が低いバンドエネルギーを持つことは、パリティ奇の結晶場による波動関数の混じりを大きくすることにより $4f^6$ 準位間の遷移強度を増大させる効果を持つ。さらに、 $^5\text{D}_0$ 準位と $4f^6 5d$ 準位はエネルギー的に近いことから、 Sm^{2+} イオンを $^5\text{D}_0$ 準位に励起した場合、 $4f^6 5d$ 準位に移り、広がりの大きな $5d$ 軌道を通して Sm^{2+} イオンから電子が抜け出す可能性が高く、PHB が起こりやすいと考えられる。したがって、 Sm^{2+} イオンのサイトとして Sr^{2+} イオンおよび Ba^{2+} イオンを有する酸化物系蛍光体は、PHB 材料として有用と考えられる。

材料の実用化を図るためには、その化学的安定性が必要であり、この点からアルミノケイ酸塩系結晶およびガラスが適切であると思われる。アルカリ土類イオンは、 Sm^{2+} イオンと価数が同じでありイオン半径も同等の大きさであるので、アルミノケイ酸塩系結晶としては、 Sm^{2+} イオンのサイトとしてアルカリ土類イオンを含むアルカリ土類アル

ミノケイ酸塩結晶が適していると考えられる。しかしながら、アルミノケイ酸塩系結晶中の Sm^{2+} イオンに対するアルカリ土類イオンの種類の配位子場への影響は検討されていない。また、アルミノケイ酸塩系ガラスは、 Sm^{2+} イオンのクラスター化を抑制できるため、発光特性の向上が期待できる。角田ら³³⁾は、ゾル・ゲル法により作製した Sm^{3+} イオンを含有するケイ酸塩系ガラスを水素還元した場合の蛍光スペクトルの変化について検討し、Alをガラスにドーピングすると Sm^{3+} イオンは600°Cで一部 Sm^{2+} に還元されることおよび Sm^{2+} イオンのガラス中での分散を促進し、その蛍光スペクトル強度が大幅に増加することを報告している。また、Choら²⁴⁾は、強い還元雰囲気中で作製した Sm^{2+} イオン含有ホウ酸塩ガラスにAlをドーピングすると、PHBにおけるホール幅が狭くなることを報告している。このようにAlの添加は、酸化物ガラス中の Sm^{2+} イオンの化学的状態や光学的性質に興味深い変化をもたらしている。しかしながら、ケイ酸塩系ガラスへの Al^{3+} イオンの添加が配位子場に与える影響については詳細に検討されていない。

一方、固体の破壊あるいは固体の摩擦に伴って、破壊面や損傷面から電子、イオン、フォトンおよび中性粒子などの放出が起こる現象は、フラクトエミッションと呼ばれている³⁴⁾⁻³⁶⁾。この現象には、固体表面のバンド構造、固体に含まれる点欠陥や不純物に捕獲される電子の密度と準位、吸着分子の電子親和性、および固体表面創製時の履歴などが関与している。その中でも特に発光現象は、トライボルミネッセンスと呼ばれ、暗いところで砂糖をひき割った時に見られる白みがかった発光が古くから知られている身近な現象である³⁷⁾。また、地震に伴う異常な電磁気現象の中で、地殻の岩石の破壊による発光もトライボルミネッセンスと呼ばれている³⁸⁾。分子性結晶の破壊によるトライボルミネッセンスは、明るい場所においてさえも容易に観察することができる³⁹⁾。一方、長石を摩擦したり、雲母を剥がしたりする時の白色のトライボルミネッセンスは、暗いところでしか観察されない⁴⁰⁾。著者は、破壊により、層状の六方晶バリウム長石のバリウムイオンのサイトに置換した酸化数の低い希土類イオンが、高効率で発光することを見いだした。しかも、これらの高効率の発光には、配位子場の影響により生じた紫外および可視領域の5dバンドによる吸収が影響していると考えられる。さらに、このトライボルミネッセンスとフォトルミネッセンススペクトルとの比較から、それぞれのスペクトルがf-f遷移によるものであるかf-d遷移によるものであるかを明らかにすることが可能であると考えられる。

本研究では、配位子場制御による遷移金属イオンおよび希土類イオンをドーピングした結

晶およびガラスの光学特性への影響を明らかにすることを目的とする。特に、以下の2点について検討を行った。

第一に、ガラス結晶化法およびゾル・ゲル法を用い遷移金属イオンを含有する微粒子を作製し、その微粒子の大きさと微粒子が遷移金属イオンの配位子場に与える影響を明らかにした。本研究では、複酸化物の正スピネル結晶および逆スピネル結晶を用いて行った。 Cr^{3+} イオンに対しては、正スピネル構造の ZnAl_2O_4 を用い、 Co^{2+} イオンには、逆スピネル構造の LiGa_5O_8 および LiAl_5O_8 を用いた。 Fe^{3+} イオンには、逆スピネル構造の LiAl_5O_8 を用いた。 ZnAl_2O_4 および LiGa_5O_8 については、それぞれのスピネル相が析出する組成のガラスを作製し、熱処理を行うことにより遷移金属イオンを含有するスピネル結晶を析出させ、透明結晶化ガラスを作製した。また、ゾル・ゲル法により遷移金属イオンを含有する透光性 LiAl_5O_8 薄膜を作製した。

第二に、アルミノケイ酸塩系結晶中でアルカリ土類イオンの種類が Sm^{2+} イオンの配位子場に与える影響およびケイ酸塩系ガラス中の Sm^{2+} イオンの配位子場に Al^{3+} イオンの添加が与える影響について明らかにした。アルミノケイ酸塩系結晶として、天然の鉱物としてよく知られており、高融点を有するアルカリ土類長石($\text{RAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{R}=\text{Ba}$, Sr , Ca)を用いた。さらに、層状結晶であるヘキサセルジアン(六方晶バリウム長石)の層間の Ba^{2+} イオンのサイトに Sm^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Ce^{3+} 、および Eu^{2+} の希土類イオンを置換させた場合に発生するトライボルミネッセンスの起源を明らかにした。

得られた試料について、光学的に透明な試料については、吸収スペクトルにより配位子場の影響を検討し、光学的に不透明な試料および遷移確率が低いため吸収スペクトルに明瞭なピークが見られない試料に対しては、蛍光スペクトルにより配位子場の影響を検討した。

以上の趣旨のもとに行った本研究の概要を以下に述べる。

第2章においては、結晶相として配位子場の強い $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ が析出した透明結晶化ガラスを作製し、結晶化のための熱処理温度と析出した結晶の大きさとの関係および可視吸収スペクトルとの関係について検討した。

第3章においては、リチウムガリウムケイ酸塩系ガラスを熱処理することにより、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ を含有する透明結晶化ガラスを作製し、熱処理条件と析出した結晶の大きさとの関係および可視吸収スペクトルとの関係について検討した。

第4章においては、ゾル・ゲル法を用いて光学的に透明で赤色から赤外領域にかけて蛍光を示す $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 膜およびPHB材料として期待される $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 膜の作製およ

び光学特性について検討を行った。

第5章においては、 Sm^{2+} イオンを含有するアルミノケイ酸塩系結晶として、アルカリ土類長石、 $\text{RAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (R=Ba, Sr, Ca)を用い、アルカリ土類イオンの違いによる Sm^{3+} イオンの Sm^{2+} イオンへの還元性および Sm^{2+} イオンのf-f遷移に基づく発光スペクトルに与える影響について検討を行った。また、 Sm^{2+} イオンを含有するアルミノケイ酸塩系ガラスは、通常の熔融法では作製が困難であるので、高周波スパッタリング法を用いて作製した。ケイ酸塩系ガラス作製時にAl化合物を添加し、これが Sm^{2+} イオンのf-f遷移による発光特性に与える影響について検討した。

第6章においては、 Sm^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Ce^{3+} および Eu^{2+} の希土類イオンを含有する長石の一種であるヘキサセルジアン($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)の破壊発光の起源を明らかにし、フォトルミネッセンススペクトルと比較検討した。

参考文献

- 1) B.N.Figgis 著, 山田祥一郎訳, “配位子場理論 無機化合物への応用”, 南江堂(1969), pp.194-239.
- 2) 山田祥一郎, “配位化合物の構造”, 化学同人(1980), pp.27-66.
- 3) F.S.Galasso 著, 加藤誠軌, 植松敬三訳, “ファインセラミックスの結晶化学”, アグネ技術センター(1984), pp.246-255.
- 4) L.J.Andrews, A.Lempicki, and B.C.McCollum, *J. Chem. Phys.*, **74**, 5526 (1981).
- 5) T.H.Maiman, *Nature*, **187**, 493 (1960).
- 6) R.M.Macfarlane and J.-C.Vial, *Phys. Rev. B*, **34**, 1 (1986).
- 7) 固体物理別冊特集号, “超微粒子”, アグネ技術センター(1984), pp.33-43.
- 8) S.D.Stookey, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 856 (1949).
- 9) N.F.Borrelli, D.W.Hall, H.J.Holland, and D.W.Smith, *J. Appl. Phys.*, **61**, 5399 (1987).
- 10) 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編, “ガラスハンドブック”, 朝倉書店(1975), pp.213-214.
- 11) C.J.Brinker, A.J.Hurd, G.C.Frye, P.R.Schunk, C.S.Ashley, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 862 (1991).
- 12) 中沢叡一郎, 応用物理, **40**, 669 (1971).
- 13) 蛍光体同学会編, “蛍光体ハンドブック”, オーム社(1987), pp.110-125.

- 14) G.Blasse and A.Brill, *Philips Tech. Rev.*, **31**, 304 (1970).
- 15) B.J.Judd, *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962).
- 16) G.S.Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **37**, 511 (1962).
- 17) T. Hoshina, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **48**, 1261 (1980).
- 18) C.Wei, W.Huang, and J.Yu, *J. Lumin.*, **43**, 161 (1989).
- 19) R.Jaaniso and H.Brill, *Europhys. Lett.*, **16**, 569 (1991).
- 20) J.Zhang, S.Huang, and J.Yu, *J. Lumin.*, **56**, 51 (1993).
- 21) K.Hirao, S.Todoroki, and N.Soga, *J.Lumin.*, **55**, 217 (1993).
- 22) A.Kurita, T.Kushida, T.Izumitani, and M. Matsukawa, *Opt. Lett.*, **19**, 314 (1994).
- 23) K.Hirao, S.Todoroki, D.H.Cho, and N.Soga, *Opt. Lett.*, **18**, 1586 (1993).
- 24) D.H.Cho, K.Hirao, K.Fujita, and N.Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 327 (1996).
- 25) 田中耕一郎, 末元徹, 平尾一之, 応用物理, **65**, 58 (1996).
- 26) M.Nogami, Y.Abe, K.Hirao, and D.H.Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 2952 (1995).
- 27) 梅津暢彦, 朝妻庸紀, 竹本禎広, 金子正彦, Proceedings of Sony Research Forum '93 pp.1-7 (1993).
- 28) A.S.M.M.Alam and B.D.Bartolo, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3790 (1967).
- 29) W.Lehman, *J. Lumin.*, **5**, 87 (1972).
- 30) W.Kaiser, C.G.B.Garrett, and D.L.Wood, *Phys. Rev.*, **123**, 766 (1961).
- 31) P.P.Sorokin, M.J.Stevenson, J.R.Lankard, and G.D.Pettit, *Phys. Rev.*, **127**, 503 (1962).
- 32) P.D.Feofilov and A.A.Kaplyanskii, *Opt. Spectrosc.*, **12**, 272 (1962).
- 33) 角田範義, 奥村博昭, 上野晃史, 並河洋, 日化誌, **1991**, 1556.
- 34) Y. Enomoto and H. Hashimoto, *Nature*, **346**, 641 (1990).
- 35) 榎本祐嗣, 静電気学会誌, **15**, 433 (1991).
- 36) 中山景次, 静電気学会誌, **15**, 421 (1991).
- 37) A. J. Walton, *Adv. Phys.*, **26**, 887 (1977).
- 38) J. Derr, *Bull. Seismological Soc. Am.*, **63**, 2177 (1973).
- 39) R. Nowak, A. Krajewska, and M. Samoc, *Chem. Phys. Lett.*, **94**, 270 (1983).
- 40) 堀秀道, “楽しい鉋物学”, 草思社(1990), p.33.

2. 1 緒 言

Cr³⁺イオンは、ガラス中において結晶中と同様に八面体配位をとり易いが、ガラス中では発光が非常に弱い。これは、ガラス中では非輻射遷移確率が大きいため、熱としてエネルギーが失われる割合が大きいためである。Cr³⁺イオンのように電子-格子相互作用がある程度大きい場合には、配位座標モデルにおいて励起状態と基底状態のポテンシャルエネルギー曲線は図 2.1 の様な関係にあり、励起状態は振動エネルギーE_a を越えたとき熱的に緩和する。E_a は結晶では、ほぼ一定であるが、ガラスでは、Cr³⁺イオンサイトの不均一性に基づく分布があり、E_a の小さいサイトがドレインとなって緩和が生じる。Cr³⁺イオンの八面体配位におけるエネルギー準位図を図 2.2 に示す。MgAl₂O₄ および ZnAl₂O₄ などの配位子場強度の強いスピネル結晶中でCr³⁺イオンが八面体サイトを占めている場合は、⁴T₂ 準位が²E 準位よりも高エネルギー状態となり、⁴T₂ 準位と²E 準位間の熱平衡により⁴T₂ 準位に電子が分布し、見かけの寿命が長くなり発光強度が強くなる。さらに、²E 準位からのゼロフォノン遷移による鋭い発光も観察される。ガラス中でのCr³⁺イオンの配位子場強度は、一般に結晶と比較すると弱く、その結果⁴T₂ 準位が²E 準位よりも低くなる。このため、ガラス中のCr³⁺イオンからは、²E からの強い発光は観察できず、ストークスシフトを伴った幅の広い弱い発光が観察される¹⁾。一方、ガラスに適当な熱処理を施すと透明結晶化ガラスを得ることができる²⁾。Cr³⁺イオンを含有するガラスの場合、析出した結晶相にCr³⁺イオンを取り込むことができれば、Cr³⁺イオンサイトの配位子場強度を大きく変化させることができる。特にルビーやスピネルのような配位子場の強い結晶中にCr³⁺イオンが取り込まれた場合、⁴T₂ 準位が²E 準位より高くなるため、²E 準位からの鋭い発光が期待され、レーザ材料としての応用が可能となる。このような観点から、これまで MgAl₂O₄:Cr³⁺や ZnAl₂O₄:Cr³⁺を含有する透明結晶化ガラスが作製され、その光学的性質が調べられてきている³⁾⁻⁶⁾。

Durville ら³⁾は、52SiO₂・34.7Al₂O₃・12.5MgO・0.8Cr₂O₃組成のガラスからの MgAl₂O₄:Cr³⁺微結晶の析出について報告している。この組成のガラスは、DTA 曲線にガラス転移による明瞭な吸熱ピークを示さず、960 °Cに結晶化による発熱ピークが観察されている。熱処理温度 900 °Cでの析出結晶の大きさの時間変化を中性子線小角散乱法を用いて測定し、875 °Cで 4 時間前熱処理を行ったガラスと前熱処理を行わなかったガラスとでは、同じ熱処理時間後でも析出結晶の大きさは、14 nm および 18 nm と前熱処理により

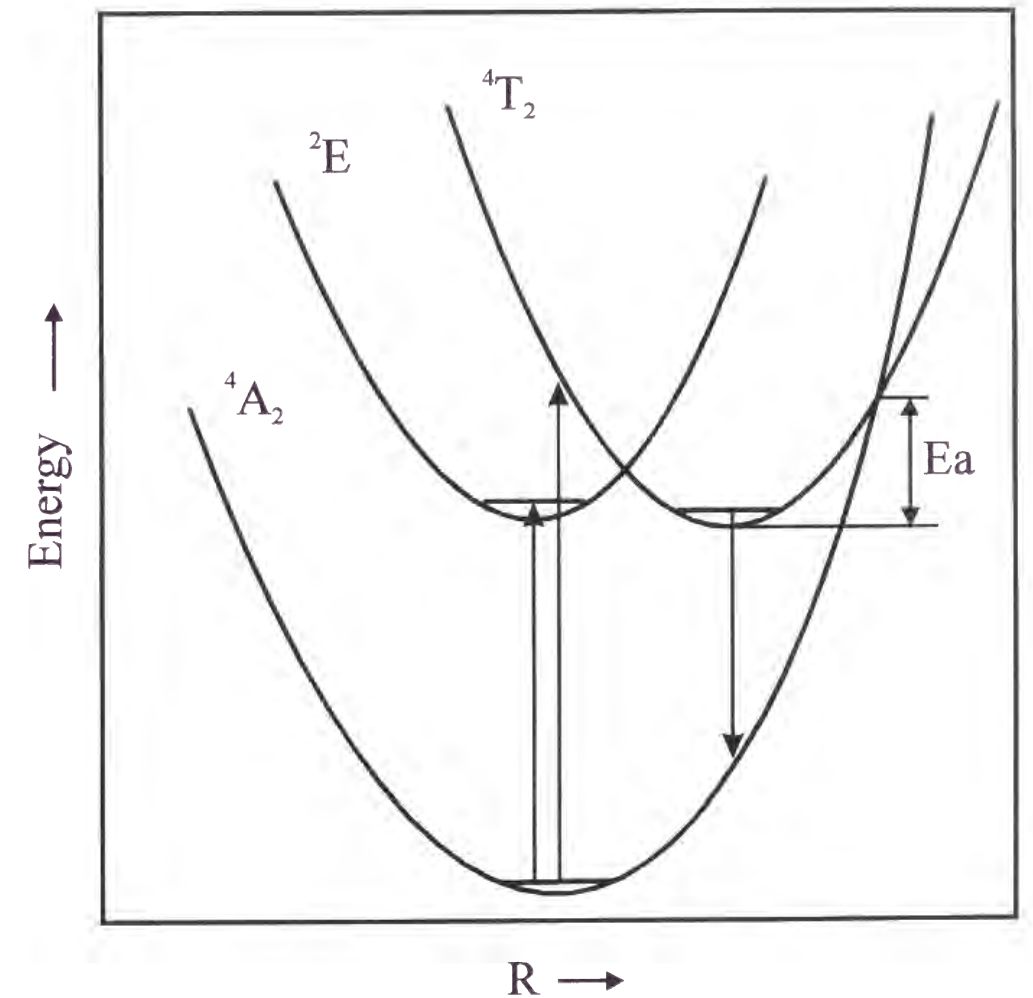


Fig.2.1 Schematic configuration coordinate diagram of Cr³⁺ ions. R is a general vibrational coordinate.

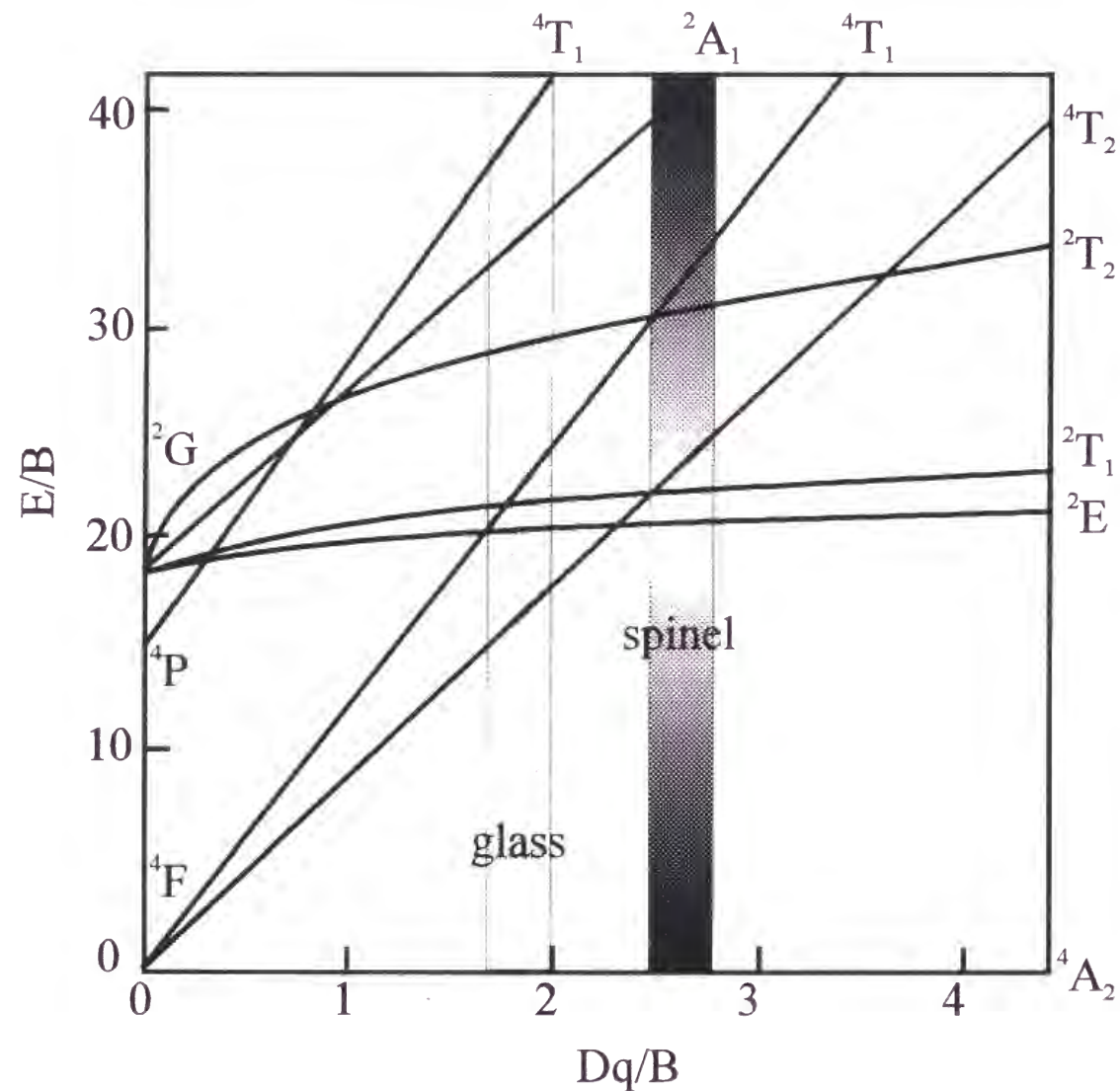


Fig.2.2 The Tanabe-Sugano diagram for Cr^{3+} ions in octahedral sites.

小さくなり、さらに、析出結晶の体積分率は、前熱処理を行わなかったガラスでは、熱処理時間に伴い単調に増加するのに対して、前熱処理を行ったガラスでは、約 200 分で飽和している。すなわち、前熱処理が析出結晶の結晶核形成に効果的に作用している。900 °Cでの熱処理において最初の 2 時間までの段階では、 Cr^{3+} イオンは、クラスターを形成し、その後、高濃度の Cr^{3+} イオンを含有する MgCr_2O_4 と同様の結晶相の結晶が析出する。前熱処理を行なったガラス中のこの結晶相は、15 nm の大きさまで結晶が成長する。900 °Cでの熱処理をさらに長時間行った次の段階では、 Cr^{3+} イオンが高濃度な結晶相は消失し、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ スピネルに再配列する。すなわち、結晶成長により Al^{3+} イオンと Cr^{3+} イオンが同化し、結晶相中の Cr^{3+} イオンの濃度が減少している。900 °Cで数時間および950 °Cで10 分間熱処理処理を行い $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ スピネル結晶が析出した結晶化ガラスは十分に透明である。950 °Cで10 分間熱処理を行った結晶化ガラスのレーザー光励起による発光スペクトルを時間分解で測定し、減衰時間の短い近赤外にかけてのブロードな発光バンドが存在することより、この状態でも少量の Cr^{3+} イオンは、ガラス相中に残っているとした。

Nie ら⁴⁾は、テトラケイ酸エチル、硝酸アルミニウム、硝酸亜鉛および硝酸クロムを出発原料としてゾル・ゲル法により、 Cr^{3+} イオンをドーブした $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系ガラスを作製し、熱処理による核形成および結晶化のキャラクタリゼーションを X 線回折、X 線小角散乱、TEM、光吸収およびレーザー分光法などを用いて行った。65.42 $\text{SiO}_2 \cdot 15.89\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12.15\text{ZnO} \cdot 6.54\text{K}_2\text{O} \cdot 0.50\text{Cr}_2\text{O}_3$ 組成のゲルを熱処理して析出したスピネル状結晶の大きさおよび格子定数について検討し、析出結晶の大きさは熱処理温度の増加に伴い増加し、700 °Cでは約 5 nm であり、800 °Cでは約 11 nm であり、1,000 °Cでは 21 nm となる。また、700 °Cおよび800 °Cで析出したスピネル状の結晶の格子定数は 0.830 nm であり、 ZnCr_2O_4 の格子定数 0.83275 nm に近いものである。一方、1,000 °Cで析出した結晶の格子定数は、 ZnAl_2O_4 の 0.80848 nm に近いものであり、結晶化の初期段階では、 Cr^{3+} イオン濃度が濃いスピネル相が析出し、その後の結晶成長により Cr^{3+} イオン濃度が希釈される。50 °Cから 1,000 °Cで熱処理を行ったガラスの光吸収スペクトルより、750 °Cから 800 °Cで熱処理を行った試料は、 Cr^{6+} イオンによる吸収ピークが存在し、その吸収ピークは 900 °C以上で熱処理を行うことにより、消失している。 Cr^{3+} イオンの ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ 遷移による吸収ピークの位置は、ゲルでは ZnCr_2O_4 粉末で見られる吸収ピーク位置と一致しており、900 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った試料では、吸収ピーク位置が短波長側にシフトし、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 粉末の吸収ピーク位置に近くなった。

Reisfeld ら⁵⁾は、 Cr^{3+} イオンをドーブした $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO(R=Mg, Ca, Zn)}$ 系透明結晶化ガラスを作製し、析出結晶相を X 線回折により同定し、 Cr^{3+} イオンが取り込まれた結晶相が Cr^{3+} イオンの分光的挙動に与える影響について検討した。彼らは核形成剤として、 TiO_2 および ZrO_2 を添加したガラスを作製し、核形成のために 730 °Cから 800 °Cで 10 時間熱処理を行い、その後、900 °Cから 950 °Cで 2 時間熱処理を行い結晶成長を行っている。48.7 SiO_2 ・19.4 Al_2O_3 ・19.5 MgO ・8.6 TiO_2 ・3.8 ZrO_2 ・0.026 Cr_2O_3 組成のガラスを 950 °Cで熱処理を行うと ZrO_2 とスピネル相結晶が析出し、その結晶化ガラスの蛍光スペクトルには、 Cr^{3+} イオンの ${}^2\text{E}\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 遷移による強度の強いシャープなピークが見られる。 Cr^{3+} イオンが析出した MgAl_2O_4 スピネル相の Al^{3+} イオンの酸素 6 配位サイトに取り込まれ、配位子場の強度が強くなったことによると考えている。一方、47.2 SiO_2 ・10.1 Al_2O_3 ・35.2 ZnO ・7.5 ZrO_2 ・0.029 Cr_2O_3 組成のガラスおよび 49.0 SiO_2 ・19.6 Al_2O_3 ・19.6 CaO ・6.0 TiO_2 ・5.8 ZrO_2 ・0.028 Cr_2O_3 組成のガラスを 900 °Cで熱処理を行なうとスピネル結晶相は析出せず、正方晶系の ZrO_2 が析出している。析出した正方晶 ZrO_2 の Zr^{4+} イオンのサイトは、配位数が 8 のサイトであり、 Cr^{3+} イオンが置換できる配位数 6 のサイトがないため、 Cr^{3+} イオンは、結晶化ガラス中の結晶相に取り込まれずにガラス中に存在し、結晶化ガラスの蛍光スペクトルは、 Cr^{3+} イオンの配位子場が弱いために ${}^4\text{T}_2\rightarrow{}^4\text{A}_2$ 遷移によるブロードな弱い発光を示したと結論している。

しかしながら、これらの報告には、得られた結晶化ガラスの微細構造に関して詳細に調べられた例は少なく、特に析出した結晶の大きさと配位子場強度との詳細な関係についてはほとんど報告されていない。本章では、結晶相として配位子場の強い $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ が析出した透明結晶化ガラスを作製し、結晶化のための熱処理温度と析出した結晶の大きさとの関係および可視吸収スペクトルとの関係について検討を行った。

2. 2 実 験

2. 2. 1 ガラスの作製

20 ZnO ・20 Al_2O_3 ・50 SiO_2 ・6 TiO_2 ・4 ZrO_2 ・0.1 Cr_2O_3 (mol%)組成のガラスを作製した。 TiO_2 および ZrO_2 は核形成剤および溶融温度降下剤として加えられた。ガラスの作製には原料として高純度化学研究所製、純度 99.99 %の ZnO (1 μm) 粉末、純度 99.99 %の Al_2O_3 (2~3 μm) 粉末、純度 99.9 %の SiO_2 (250 メッシュ以下) 粉末、純度 99.999 %のルチル型 TiO_2 (1~2 μm) 粉末、純度 98 %の ZrO_2 (1 μm) 粉末および純度 99.9 %の Cr_2O_3 (3 μm) 粉末の各種酸化物粉末を用いた。これらを上記の組成になるように秤

量し、十分に混合した後アルミナるつぼに入れ、電気炉中 1,600 °Cで 2 時間溶融した。融液を鉄板上に流しだし、別の鉄板でプレスすることにより急冷したのち、即座に 600 °Cに保持した電気炉中に入れ、その後電気炉内で徐冷した。得られた試料は厚さが約 6 mm の緑色に着色した透明なガラスであった。

2. 2. 2 ガラスの熱処理

熱処理温度を検討するために熱分析を行った。熱分析は、得られたガラスをアルミナ乳鉢を用いて十分に粉碎して微粉末とし、空気気流中(50 ml/m)、加熱速度 20 K/m で行った。得られた DTA 曲線を図 2.3 に示す。約 720 °Cから穏やかな吸熱が見られ、約 860 °Cに発熱ピークが観察された。最初の吸熱はガラス転移によるものであり、その後の発熱は結晶化によるものであると考えられる。そこで熱処理の過程として、透明結晶化ガラスを作製するために、2 段階で熱処理を行った。まず、ガラスを 750 °Cで 10 時間熱処理することにより核形成を行い一度室温まで徐冷した後、再び 850 °Cから 1,150 °Cの各温度で 2 時間保持して結晶成長を行わせた。ガラスの熱処理は、電気炉を用いて大気中で行い、加熱速度 500 K/h で昇温し、所定温度で所定時間保持した後、電気炉中で徐冷を行った。

2. 2. 3 結晶子サイズおよび可視吸収スペクトルの測定

熱処理を施した試料の析出結晶相の同定は、理学電機製回転対陰極式 X 線回折装置(RAD-RC)を用い、電圧 40 kV、電流 200 mA で CuK_α 線 (グラファイトモノクロメータを使用) によって行った。結晶子の大きさは、回折線の半値幅の拡がりから Scherrer 法を用いて求めた。半値幅は Si の回折線で補正した。析出粒子の形状の観察は、日本電子製分析電子顕微鏡(JEM2000FX)を用いて加速電圧 200 kV で行った。可視吸収スペクトルの測定は、島津製作所製ダブルモノクロメータ自記分光光度計(UV365)を用い、室温で行った。

2. 3 結果および考察

2. 3. 1 析出結晶相の同定と結晶子サイズ

作製した試料の熱処理による色調の変化を図 2.4 示す。ガラスの色調は、熱処理温度の増加に伴って変化した。はじめ緑色であったガラスは、850 °Cの熱処理により少し紫色を帯びた茶色に変化し、熱処理温度が高くなるに従い次第に紫色が強くなった。また、

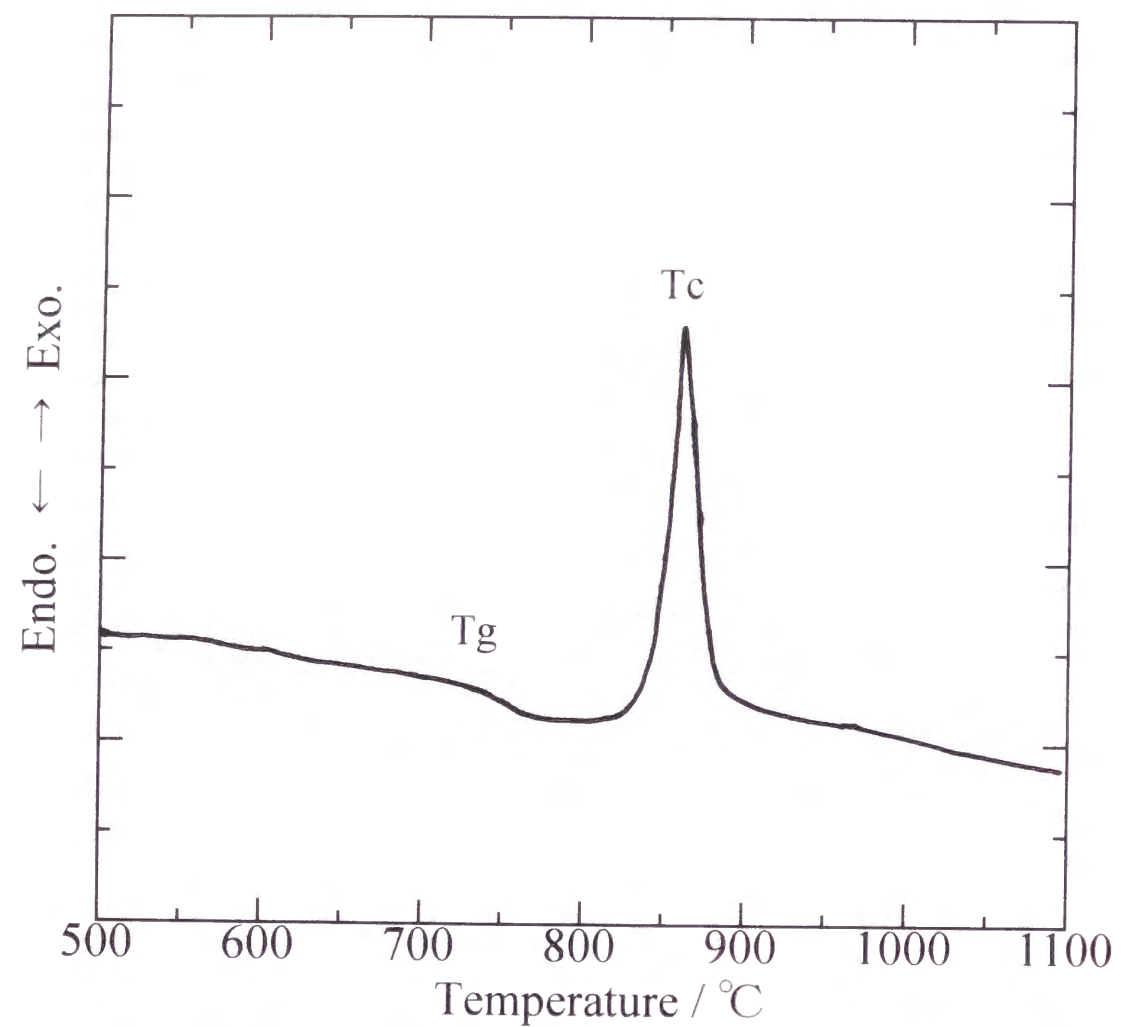


Fig.2.3 DTA curve for the glass with 20ZnO,20Al₂O₃,50SiO₂,6TiO₂,4ZrO₂,0.1Cr₂O₃ composition (mol%)

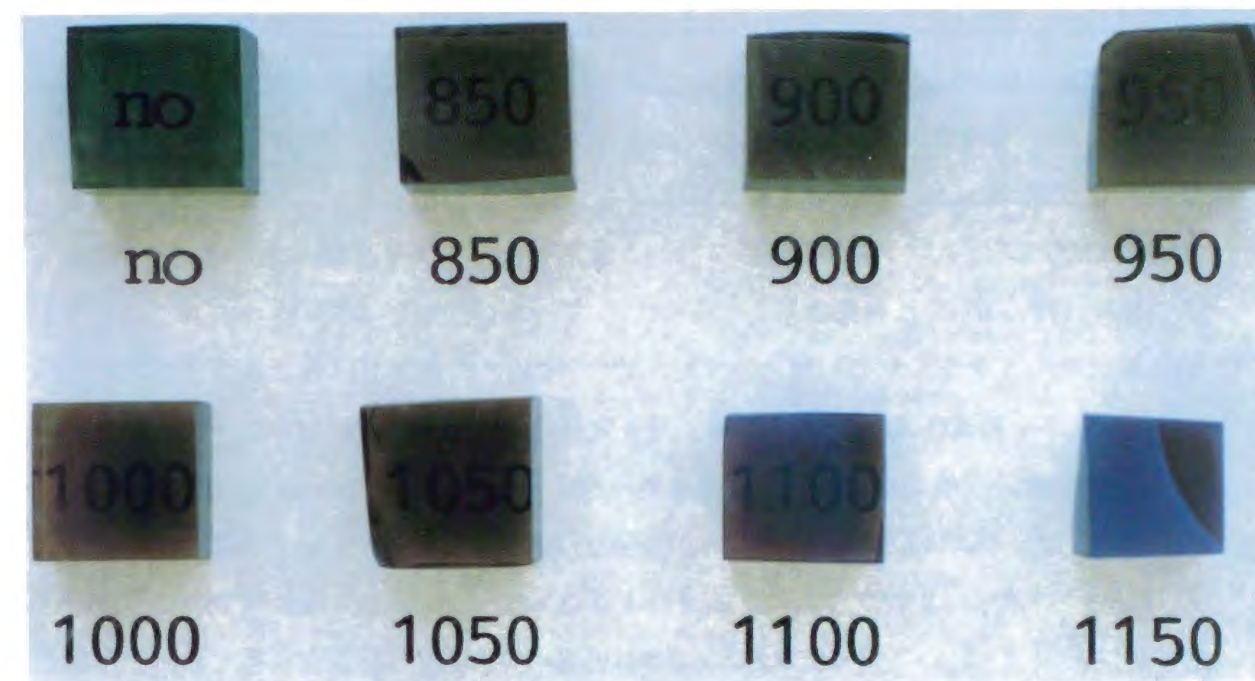


Fig.2.4 Photographs of the glass with 20ZnO,20Al₂O₃,50SiO₂,6TiO₂,4ZrO₂,0.1Cr₂O₃ composition (mol%) and heat-treated specimens. The values in the figure denote the heat treatment temperature.

試料は熱処理温度が 1,050 °C までは透明であったが、1,100 °C ではわずかに半透明になり、1,150 °C では不透明になった。

各熱処理温度での試料の X 線回折測定の結果を図 2.5 示す。750 °C ではガラスのハローパターン以外に幅の広い回折線が現れた。この回折線のパターンは ZnAl_2O_4 に類似したものであるが、 ZnAl_2O_4 において $2\theta = 31.2^\circ$ および 55.7° に現れる(220)面と(422)面による回折線が、この試料ではそれぞれ $2\theta = 32.4^\circ$ および 54.9° とわずかに異なった位置に現れており、その同定は不可能であった。850 °C では ZnAl_2O_4 による幅の広い回折線が現れた。この ZnAl_2O_4 による回折線の半値幅は熱処理温度が高くなるにつれて狭くなった。1,100 °C では ZnAl_2O_4 に加えて ZrTiO_4 による回折線が明確に現れた。他の熱処理温度での試料においても、 $2\theta = 31^\circ$ 付近の ZnAl_2O_4 の(220)面による回折線が他の回折線よりも幅の広いものになっており、 ZrTiO_4 は ZnAl_2O_4 が析出し始める 850 °C においてすでに析出していることがわかる。そこで、回折線の半値幅より Scherrer の式を用いて ZnAl_2O_4 と ZrTiO_4 の結晶子の大きさを求めた。この際、 ZrTiO_4 については、図 2.6 示すように $2\theta = 31^\circ$ 付近の回折線が ZnAl_2O_4 の(220)面による回折線と ZrTiO_4 の(111)面による回折線との重ね合わせであると仮定し、カーブフィッティングによりピーク分離を行い、各ピークの半値幅を求めた。その結果を図 2.7 示す。 ZnAl_2O_4 の結晶子の大きさは、850 °C では約 5 nm であったものが、熱処理温度の上昇とともに徐々に大きくなり、1,000 °C では約 7 nm となった。1,000 °C を越えると結晶子サイズは急激に大きくなり、1,150 °C で約 30 nm に達した。一方、 ZrTiO_4 の結晶子の大きさは ZnAl_2O_4 のそれとほぼ同じであり、熱処理温度の依存性も同様の傾向を示した。

2. 3. 2 析出結晶の形状

析出結晶の形状を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した結果を図 2.8 示す。ガラスでは均質な構造が観察されるが、750 °C での熱処理により 3 nm~4 nm のクラスターが析出している。850 °C では約 5 nm の粒子が析出した。この粒子は熱処理温度が高くなるにしたがって大きくなり、1,100 °C では 10 nm~20 nm に成長した。これらの結果は上述の X 線回折の結果と一致している。さらに、1,100 °C 以上で熱処理した試料では粒子の大きさは約 20nm となり、また、その形状も、球状粒子と立方体状粒子の 2 種類が存在することが明らかとなった。図 2.9 に 1,150 °C で熱処理した試料に見られる球状および立方体状粒子の組成分析を、エネルギー分散型 X 線検出器(EDAX)を用いて行った結果を示す。図 2.9 より、球状の粒子は主に Zr と Ti からなり、立方体状の粒子は主

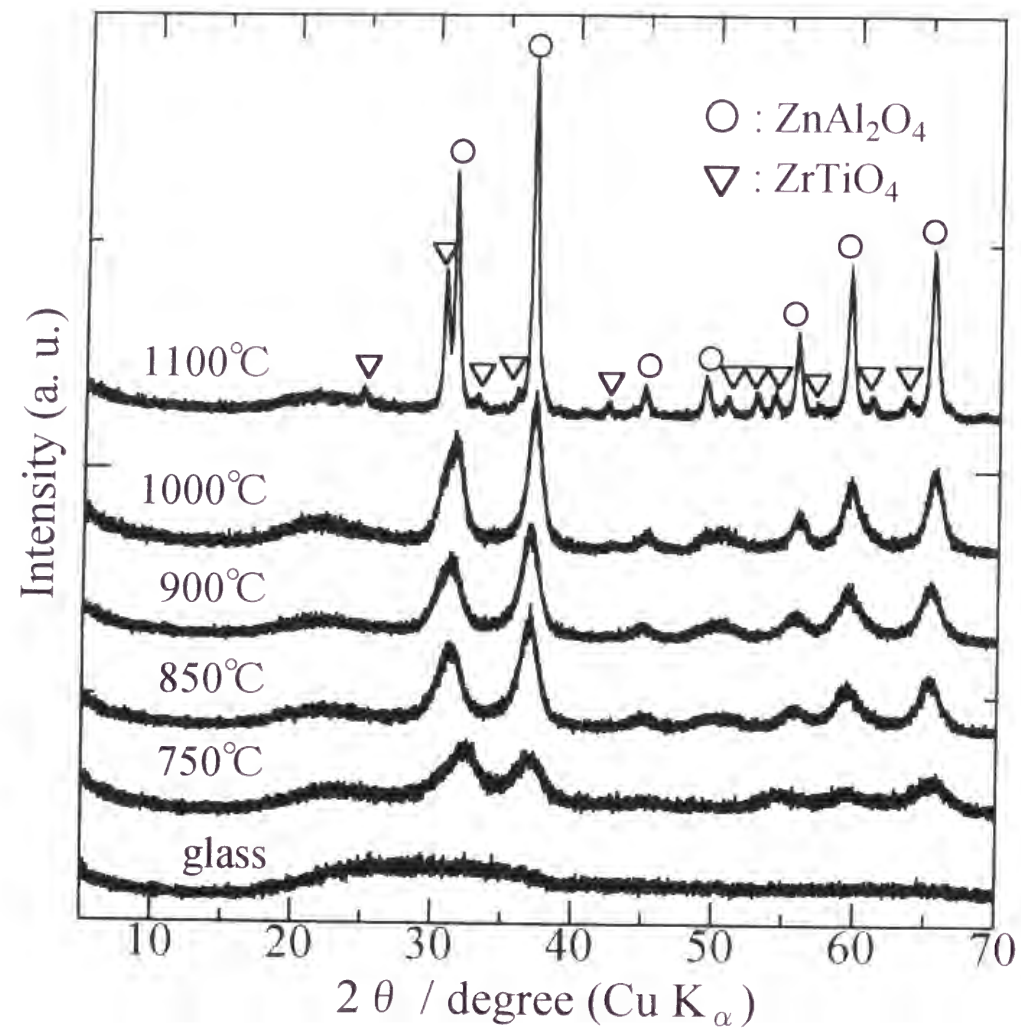


Fig.2.5 XRD patterns of the glass and the heat-treated specimens. The values in the figure denote the heat treatment temperature.

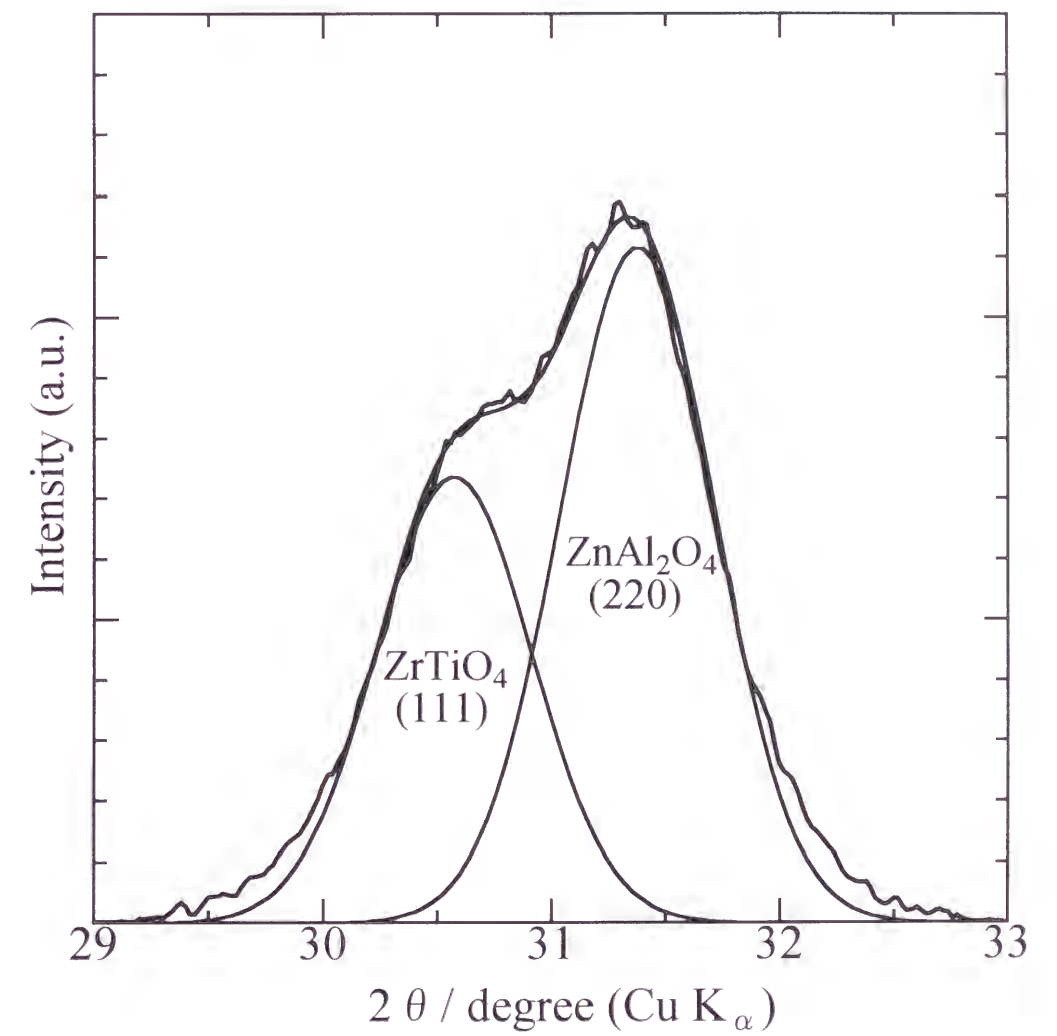


Fig.2.6 The deconvolution of the X-ray diffraction peak for the specimen heat-treated at 1050°C.

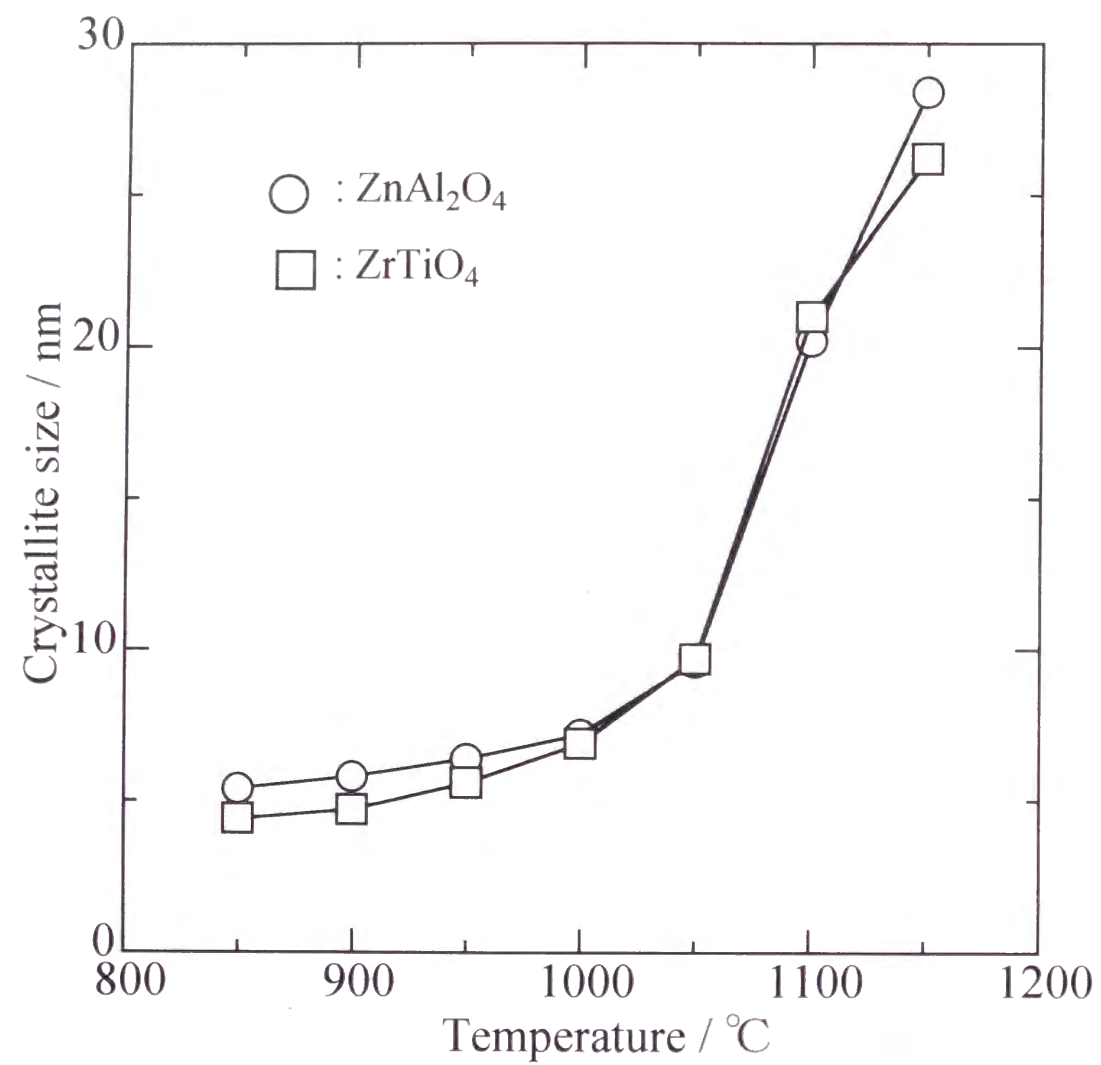


Fig.2.7 The variation of crystallite size with the heat treatment temperature for ZnAl_2O_4 and ZrTiO_4 .

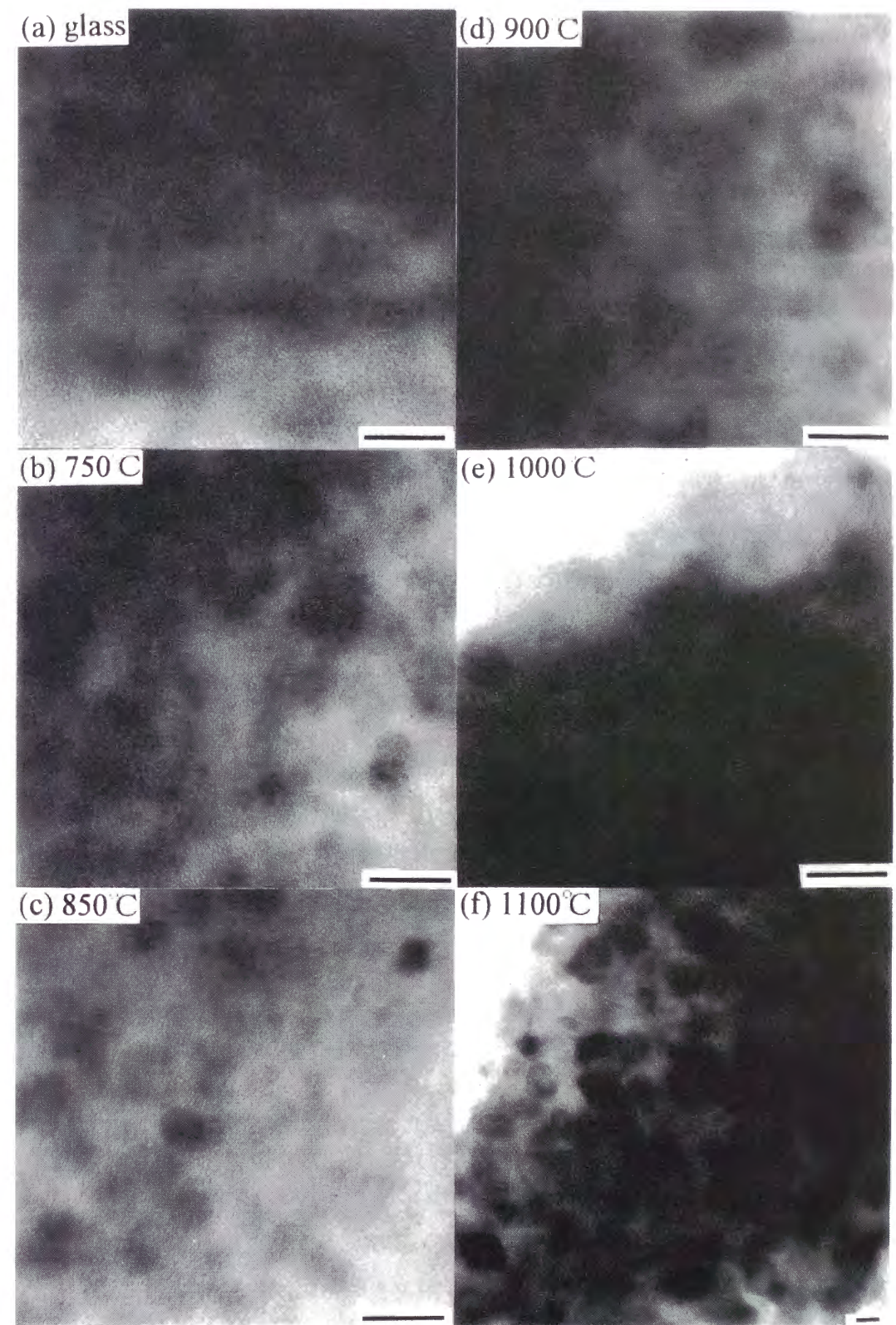


Fig.2.8 TEM images of (A) the glass, and the specimens heat-treated at various temperatures: (B) 750°C, (C) 850°C, (D) 900°C, (E) 1000°C, and (F) 1100°C. The bar represents 10 nm.

主に Zn と Al からなっていることがわかる。すなわち、球状粒子は ZrTiO_4 であり、立方体状粒子は ZnAl_2O_4 が成長し晶癖を示しているものである。

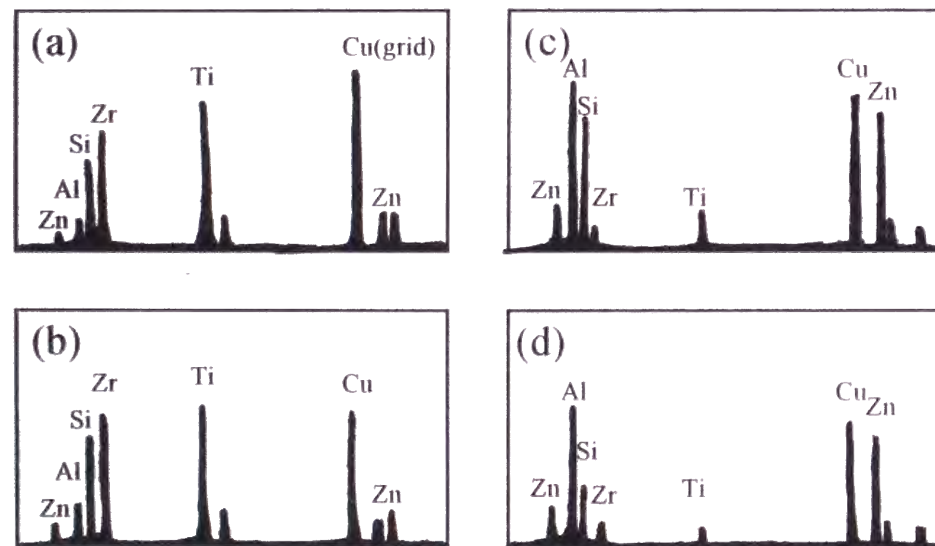
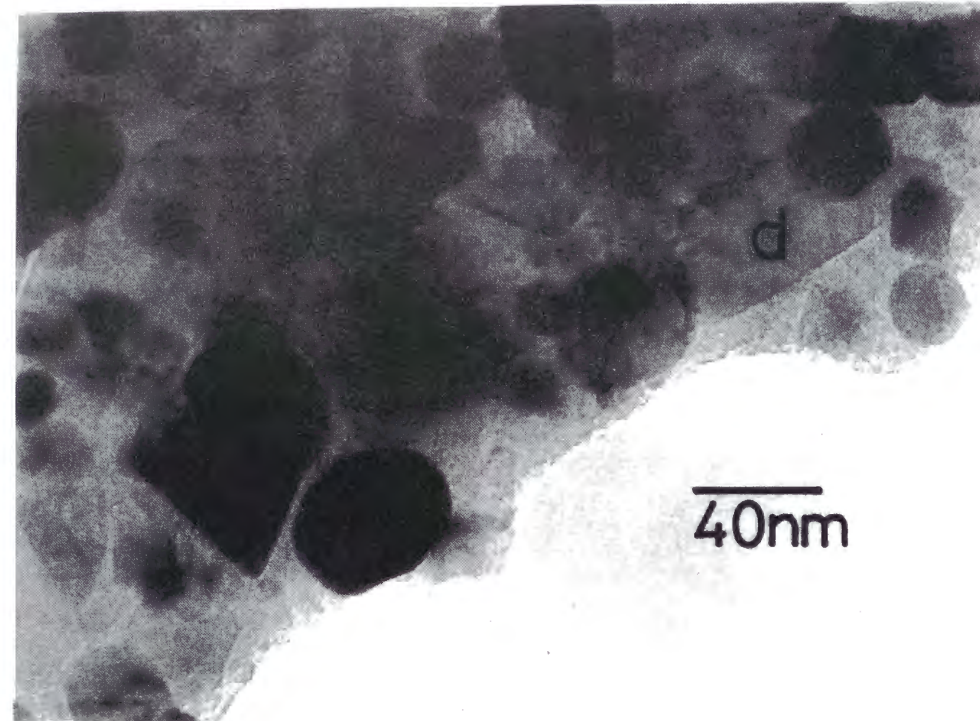


Fig.2.9 Results of EDX analysis for the specimen heat-treated at 1150°C.

2. 3. 3 可視吸収スペクトル

ガラスおよび各温度で熱処理を行った試料の可視吸収スペクトルを図 2.10 に示す。熱処理前のガラスでは、約 440 nm に $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$ 遷移による吸収が、また、約 650 nm に $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 遷移による吸収が見られる¹⁾。 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 遷移による吸収は熱処理温度の上昇に伴い短波長側にシフトした。たとえば ZnAl_2O_4 の析出が確認できた 850 °C で熱処理した試料では、この遷移に基づく吸収は 560 nm に現れている。 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 遷移は配位子場の強さ 10Dq に相当するため、結晶化による吸収位置の短波長側へのシフトは、 Cr^{3+} イオンが結晶中に取り込まれて Al^{3+} イオンと置換して存在し、その結果 Cr^{3+} イオンサイトの配位子場強度が増加したことを示している。

2. 3. 4 結晶子サイズと可視吸収スペクトルとの関係

熱処理温度と $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 遷移による吸収位置との関係を図 2.11 に示す。吸収位置の波数は熱処理温度に伴い単調に増加している。言い換えれば Cr^{3+} イオンの配位子場強度は熱処理温度の増加に伴って大きくなる。このことをより詳細に考察するため、析出した ZnAl_2O_4 の結晶子サイズに対して吸収波数をプロットした。結果を図 2.12 に示す。結晶子の大きさが約 7 nm までは、吸収波数は結晶子サイズに対して急激に増加する。それ以上に結晶子サイズが大きくなると吸収波数は $18,868 \text{ cm}^{-1}$ となり、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 単結晶の値 $18,765 \text{ cm}^{-1}$ ⁷⁾ とほぼ一致する。すなわち、晶癖を有する約 20 nm の結晶の吸収位置は単結晶のそれと変わらない。

ところで、ガラスからの Cr^{3+} イオンを含むスピネル型結晶の析出において、 Cr^{3+} イオンは核形成剤として働き、析出の初期段階において Cr^{3+} イオンに富んだ結晶相が現れることが示唆されている³⁴⁾。たとえば $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスからの $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 結晶の析出の場合、熱処理の初期段階で MgCr_2O_4 に類似の結晶が析出し、さらに熱処理を行うことにより Al^{3+} イオンが結晶中に取り込まれて、最終的に $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 結晶に移行すると考えられている³⁾。同様の結晶化機構が $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ についても提唱されている⁴⁾。図 2.13 に、熱処理温度の増加に伴う析出した $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 結晶の格子定数の変化を示す。ASTM カードの ZnAl_2O_4 の値も同時に示している。析出したすべての $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 結晶の格子定数は、ASTM カードの値よりも大きくなっており、 Cr^{3+} イオンが Al^{3+} イオ

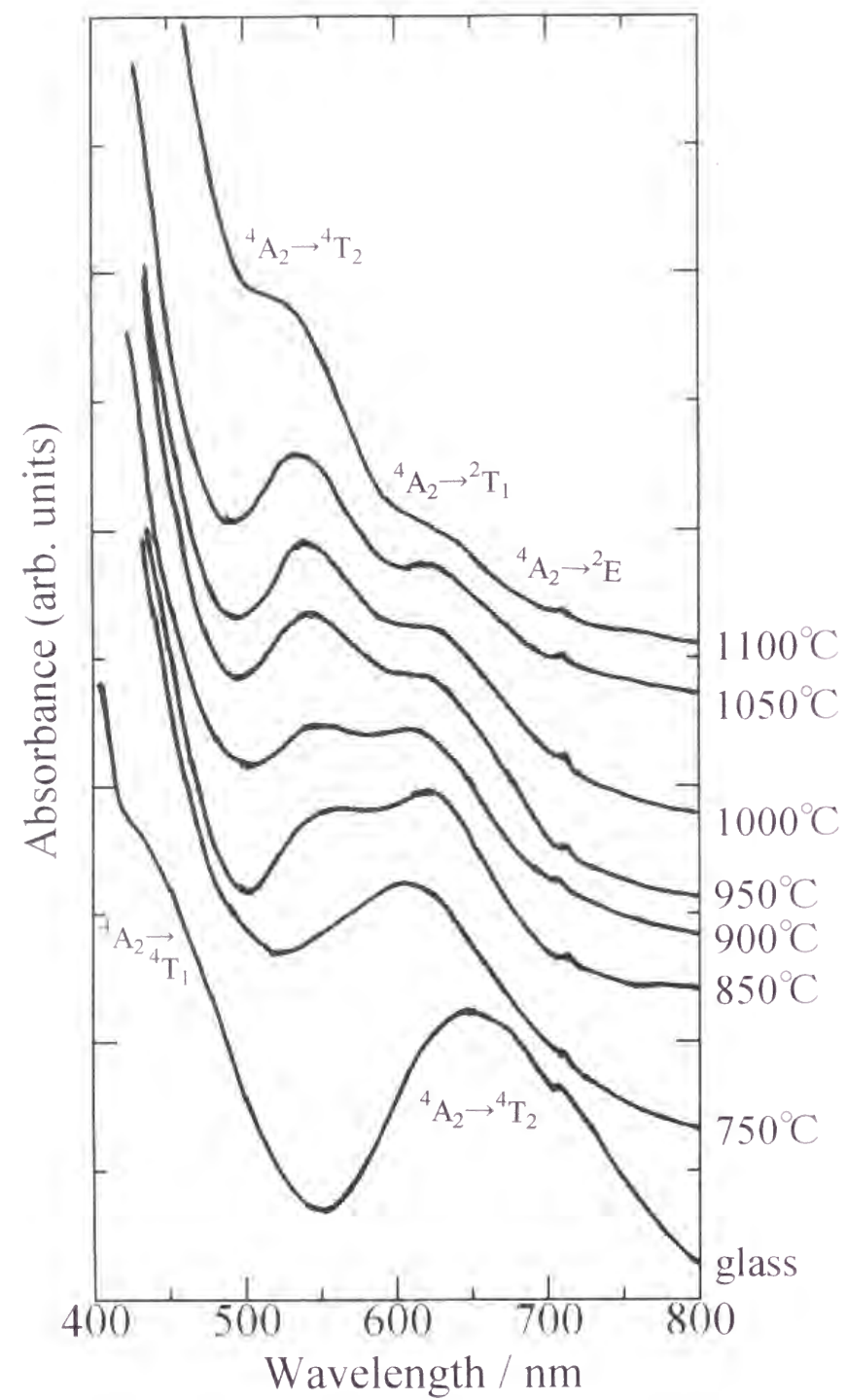


Fig.2.10 Absorption spectra at room temperature for the glass and the heat-treated specimens.

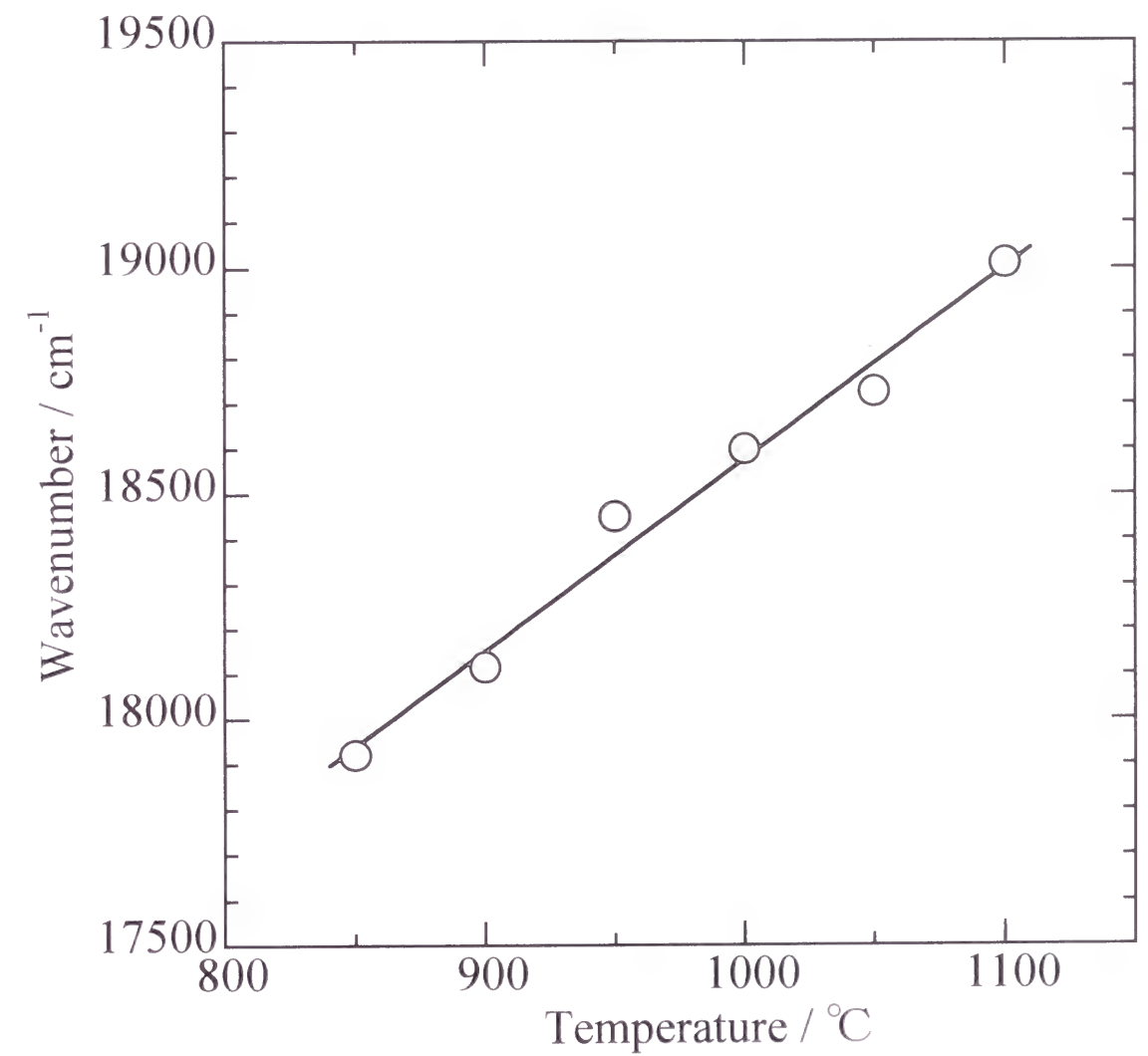


Fig.2.11 The relationship between the absorption band position due to the $4A_2 \rightarrow 4T_2$ transition and the heat treatment temperature.

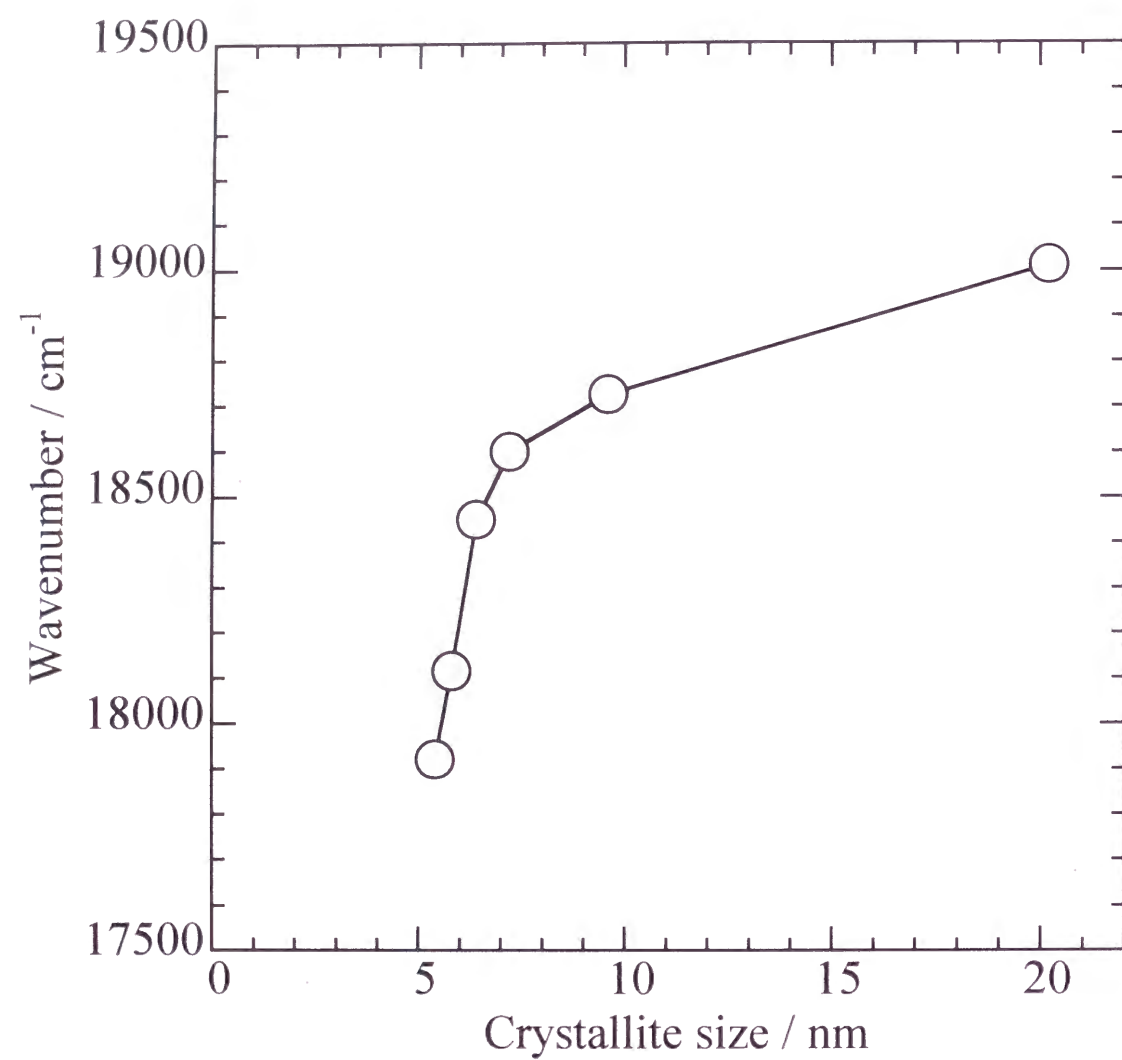


Fig.2.12 The relationship between the absorption band position due to the ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ transition and the crystallite size.

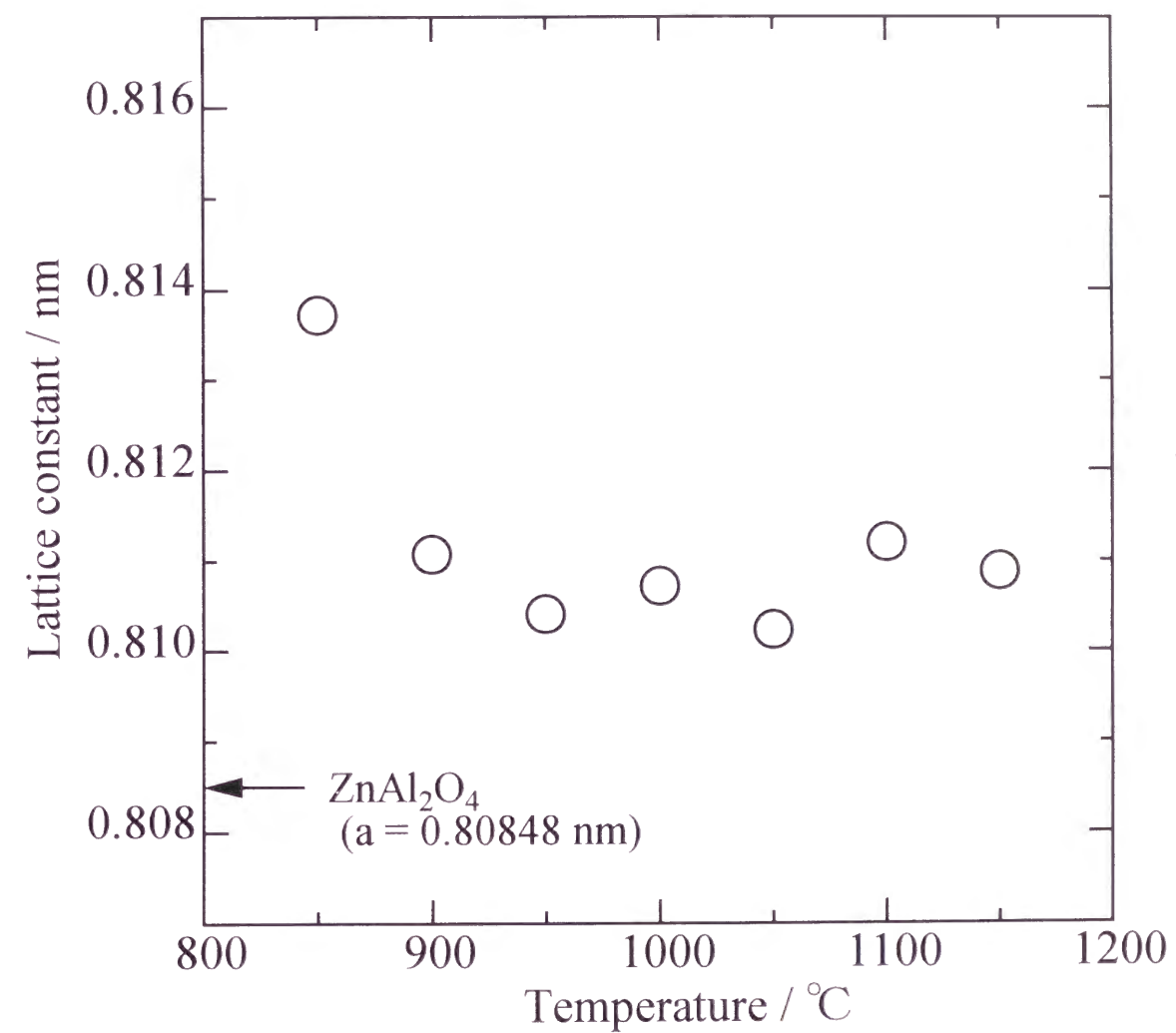


Fig.2.13 The variation of lattice constant with the heat treatment temperature.

置き換わっていることを示している。特に、850℃の熱処理により析出した $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ 結晶の格子定数は他のものと比較しても大きい。このことは Cr^{3+} イオンが核形成剤として働き、 Cr^{3+} イオンに富んだ結晶相が初期に生成することを示唆している。

これらのことを念頭において図 2.12 に見られる現象の考察を試みる。まず、全体的な傾向として、 $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 遷移に基づく吸収の波数、言い換えれば配位子場強度は、結晶のサイズの増加に伴い単調に増加している。粒径の小さい結晶では相対的に表面層の占める割合が多くなるため、より弱い配位子場に置かれた Cr^{3+} イオンの割合が多くなる。このため Cr^{3+} イオンの配位子場強度は結晶子サイズとともに増加する。この効果は特に粒径の小さい結晶において顕著になると考えられるので、結晶子サイズが小さい範囲（約 7 nm 以下）において配位子場強度の増加は急激になる。また、上述の $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ における Cr^{3+} イオン濃度の変化も配位子場強度に影響を及ぼす。すなわち、結晶化の初期段階において Cr^{3+} イオンを高濃度に含有する ZnAl_2O_4 結晶が析出し、結晶成長の過程でガラス相から Al^{3+} イオンおよび Zn^{2+} イオンが結晶中に取り込まれることになるので結晶中の Cr^{3+} イオン濃度は粒径の増大と共に相対的に減少する。 ZnCr_2O_4 の格子定数は ZnAl_2O_4 のそれより大きいため、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ において Cr^{3+} イオン濃度が減少するにつれて Cr^{3+} イオンサイトの配位子場強度は増加する。実際、 ZnCr_2O_4 粉末の $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 遷移による吸収は $17,391 \text{ cm}^{-1}$ に生じ⁴⁾、この値は単結晶 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ における吸収波数 $18,765 \text{ cm}^{-1}$ より小さい。このような効果も、構成原子の数が少ない、粒径の小さい結晶において、より顕著になる。以上のような効果により配位子場強度は図 2.12 に見られるような結晶子サイズ依存性を示したものと思われる。

2. 4 結 言

結晶相として $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ が析出した透明結晶化ガラスを作製し、作製時における熱処理温度と析出した結晶の大きさとの関係および可視吸収スペクトルとの関係について検討した結果、次の事柄が明らかになった。

- (1) ガラスを 750 °C で熱処理することにより、スピネルに類似の構造を持つ微結晶が生成した。TEM 観察によりこの Cr^{3+} イオンを含有する微結晶の大きさは 3 nm ~ 4 nm であり、その後に Cr^{3+} イオンを低濃度含む ZnAl_2O_4 が生成することがわかった。
- (2) 熱処理温度が 850 °C になると約 5 nm の Cr^{3+} イオン含有 ZnAl_2O_4 結晶が析出し、熱処理温度が増加するに従い結晶成長が促進され、1,050 °C で結晶子サイズは約 10 nm に達した。1,100 °C で熱処理した試料では立方体状の Cr^{3+} イオン含有 ZnAl_2O_4 結晶が観察さ

れた。

(3) Cr^{3+} イオンの $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 遷移に基づく吸収はガラスにおいて約 650 nm に、結晶化ガラスにおいて 530 nm ~ 557 nm に現れた。これは結晶化に伴う Cr^{3+} イオンの配位子場の増加を示すものであり、このことは、 Cr^{3+} イオンが効果的に ZnAl_2O_4 結晶中に取り込まれていることを示している。

(4) ZnAl_2O_4 結晶中の Cr^{3+} イオンの配位子場は結晶子サイズの小さい領域での増加が顕著であった。この現象は、微結晶における表面層の効果と、結晶中の Cr^{3+} イオン濃度の変化とから説明された。

参考文献

- 1) L. J. Andrews, A. Lempicki, and B. C. McCollum, *J. Chem. Phys.*, **74**, 5526 (1981).
- 2) G. H. Beall and D. A. Duke, *J. Mater. Sci.*, **4**, 340 (1969).
- 3) F. Durville, B. Champagnon, E. Duval, G. Boulon, F. Gaume, A. F. Wright, and A. N. Fitch, *Phys. Chem. Glasses*, **25**, 126 (1984).
- 4) W. Nie, G. Boulon, C. Mai, C. Esnouf, R. Xu, and J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 282 (1990).
- 5) R. Reisfeld, A. Kisilev, A. Buch, and M. Ish-Shalom, *J. Non-Cryst. Solids*, **91**, 333 (1987).
- 6) A. Kisilev, R. Reisfeld, A. Buch, and M. Ish-Shalom, *Chem. Phys. Lett.*, **129**, 450 (1986).
- 7) D. L. Wood, G. F. Imbusch, R. M. Macfarlane, P. Kisliuk, and D. M. Larkin, *J. Chem. Phys.*, **48**, 5255 (1968).

第3章 LiGa₅O₈:Co²⁺含有透明結晶化ガラスの微細構造と光吸収スペクトル

3.1 緒言

析出した結晶相に遷移金属イオンが取り込まれている透明結晶化ガラスは、新しい光学材料として期待されている。現在までに、Cr³⁺イオンを含む透明結晶化ガラスは、レーザー発振材料として作製されてきた。析出結晶相としては、MgAl₂O₄:Cr³⁺、ZnAl₂O₄:Cr³⁺、ムライトおよびβ石英固溶体が検討されている¹⁾⁴⁾。これらの結晶相を含む透明結晶化ガラスの結晶化プロセス、微細構造、吸収スペクトルおよび発光スペクトルが議論されている。Durville ら¹⁾は、マグネシウムアルミノケイ酸塩ガラスからのMgAl₂O₄:Cr³⁺の結晶化プロセスを中性子線小角散乱、ESR およびレーザー分光法により検討し、結晶化の動力学および結晶化によるCr³⁺イオンの周りの局所構造の変化を明らかにした。彼らは、Cr³⁺イオンがMgAl₂O₄:Cr³⁺の析出において核形成剤として働くことを示唆した。Nie ら²⁾は、ゾル・ゲル法を用いたZnAl₂O₄:Cr³⁺を含む透明結晶化ガラスの作製を報告した。結晶成長時の格子定数の変化およびエネルギー分散型X線検出器による直接観察から、彼らは、結晶化プロセスの初期の段階では、Cr³⁺イオンの濃度が濃いZn (Al,Cr)₂O₄が形成されると結論した。

このようにCr³⁺イオンを含む透明結晶化ガラスは、広範囲にわたって研究されてきているが、他の遷移金属イオンを含有する透明結晶化ガラスは、ほとんど検討されていない。遷移金属イオンの中でCo²⁺イオンは、Co²⁺イオンを含有する結晶がレーザー作用および光化学ホールバーニング(PHB)を示すことより、興味深いものである。PHBは、液体ヘリウム温度領域において、不均一に広がった吸収帯にレーザー光を照射して、系に安定な光化学反応を選択的に起こさせることにより、照射したレーザー光と同じ波長域に鋭いホールが形成される現象である。PHBは、高分解能レーザー分光の手段として用いるのと同様に高密度情報記録媒体として期待されている⁵⁾⁷⁾。遷移金属を含む化合物の中で、PHBが最初に観察された材料は、単結晶のLiGa₅O₈:Co²⁺である⁸⁾。ホールを形成するレーザー光と同時にもう一つの波長の異なるレーザー光を照射する光ゲート型PHBが、1.6 Kの極低温において単結晶LiGa₅O₈:Co²⁺で四配位サイトを占めるCo²⁺イオンの吸収スペクトルで確認された。Co²⁺イオン等の3d電子および4d電子を有する遷移金属イオンは、多くの価電子状態を示し、ゲート光を照射することによって初めてイオン化が起こりホールが形成されることより、ホールの読み出し時のホール消去が抑制されるので有望なPHB材料として検討されている。

四面体サイトを占めるCo²⁺(3d⁷)イオンのエネルギー準位の結晶場による分裂は、八面体サイトを占めるCr³⁺(3d³)イオンのエネルギー分裂と同様である。結晶場パラメータの値自身は、四面体サイトの場合の方が十分に小さい。四面体サイトのCo²⁺イオンのエネルギー準位を図3.1に示す。四面体配位の結晶場分裂は、⁴F状態を⁴A₂、⁴T₂および⁴T₁準位に分裂し、⁴A₂準位が最も低エネルギーである。基底状態の⁴A₂準位に相当するスピン四重項準位のエネルギーは、結晶場パラメータDqとラカーパラメータBに依存する。一方、スピン二重項準位のエネルギーは、Dqと二つのラカーパラメータBとCに依存する。Dqが小さな値の時は、最も低い励起準位が⁴T₁(⁴P)であり、Dqの値の増加に伴い⁴T₁(⁴P)準位のエネルギーが増加し、Dq/Bの値が約0.5の時に⁴T₁(⁴P)準位と²E(²G)準位とが交差し、Dq/Bの値がそれ以上の場合は、²E準位がより低いエネルギーとなる。例えば、Donegan ら⁹⁾によるとLiGa₅O₈:Co²⁺では、Dq/Bの値は0.49であるので最も低い励起準位が⁴T₁(⁴P)になり、⁴T₁(⁴P)-⁴A₂による吸収および発光が観察されている。一方、Ferguson ら¹⁰⁾によるとZnAl₂O₄:Co²⁺では、Dq/Bの値は0.55であるので最も低い励起準位が²Eになり、²E-⁴A₂による吸収および発光が観察されている。このようにCo²⁺イオンは、取り込まれる結晶相の結晶場の影響により最低励起エネルギー準位が異なる。また、第2章で示した様にZnAl₂O₄結晶中のCr³⁺イオンの配位子場は、結晶サイズの影響が顕著に見られたことより、LiGa₅O₈結晶中のCo²⁺イオンの配位子場も結晶サイズが小さいときには同様に影響を受けると推測される。さらに、微結晶LiGa₅O₈:Co²⁺を含有する透明結晶化ガラスの作製が可能になると、単結晶のPHBデバイスと比較して作製が簡単になり、しかも大面積化が可能となる。

しかしながら、現在までに、LiGa₅O₈結晶を含有する透明結晶化ガラスの作製は報告されていない。リチウムガリウムケイ酸塩系ガラスは、ガラス転移温度、粘度、熱膨張などの物理特性については調べられているが¹¹⁾、ガラスの熱処理による結晶化および析出結晶相については何も調べられていない。

特定の組成のリチウムガリウムケイ酸塩系ガラスは、熱処理によりLiGa₅O₈:Co²⁺が析出することを見出した。本章では、リチウムガリウムケイ酸塩系ガラスを熱処理することにより、LiGa₅O₈:Co²⁺を含有する透明結晶化ガラスを作製し、熱処理条件による析出結晶サイズおよびCo²⁺イオン濃度と可視吸収スペクトルとの関係について検討した。

3.2 実験

13Li₂O・23Ga₂O₃・64SiO₂・xCuO (x=0.1, 0.2, 0.5, 1.0) (mol%)組成のガラスを作製し

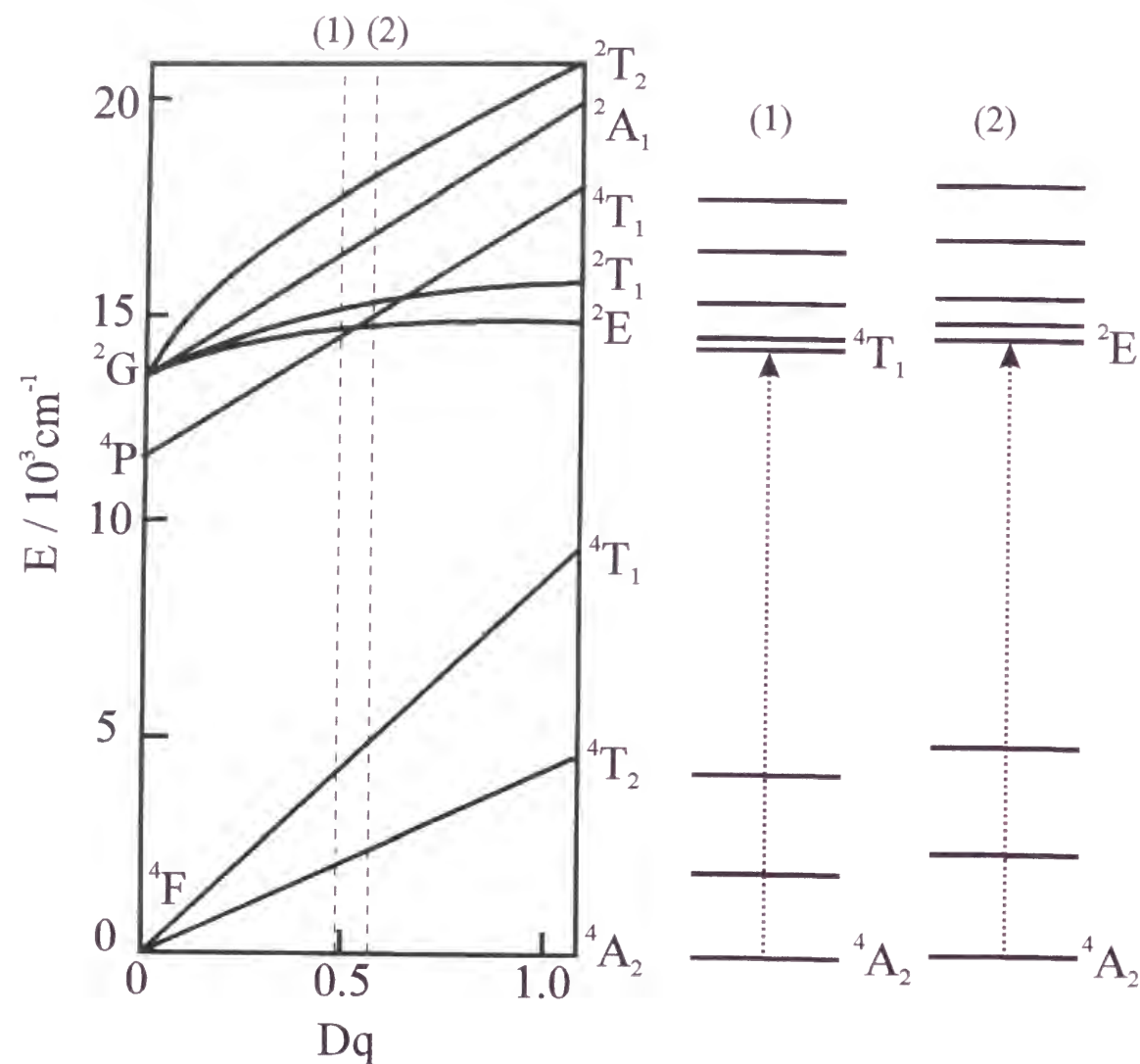


Fig.3.1 Energy-level diagrams of (1) $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ and (2) $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ from Refs.9 and 10, respectively. The Tanabe-Sugano diagram for Co^{2+} ions in tetrahedral sites is presented at the left of the figure.

た。ガラスの作製には原料として高純度化学研究所製、純度 99.99 %の Li_2CO_3 粉末、純度 99.99 %の Ga_2O_3 粉末、純度 99.9 %の SiO_2 (250 メッシュ以下) 粉末および純度 99.9 %の CoO 粉末を用いた。これらを上記の組成になるように秤量し、白金るつばを用いて電気炉中 1,550 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間熔融した。融液を鉄板上に流しだし、別の鉄板でプレスすることにより急冷したのち、即座に 600 $^{\circ}\text{C}$ に保持した電気炉中に入れ、その後電気炉内で徐冷した。得られた試料は厚さが約 4 mm の透明なガラスであった。

熱処理温度を検討するために熱分析を行った。熱分析は、得られたガラスをアルミナ乳鉢を用いて十分に粉砕して微粉末とし、空気気流中(50 ml/m)、加熱速度 20 K/m で行った。得られた DTA 曲線を図 3.2 に示す。634 $^{\circ}\text{C}$ (T_g) にガラス転移点が観察され、その後 730 $^{\circ}\text{C}$ (T_{C1}) および 823 $^{\circ}\text{C}$ (T_{C2}) に結晶化によると思われる発熱が見られる。これらのピークは、X 線回折測定の結果から判断すると、 T_{C1} および T_{C2} は、それぞれ LiGa_5O_8 および $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ の結晶化温度である。そこでガラスの熱処理は、電気炉を用いて大気中、加熱速度 500 K/h で昇温し、700 $^{\circ}\text{C}$ から 900 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間保持した後、電気炉中で徐冷を行った。

図 3.3 に熱処理を行った試料の色調の変化を示す。熱処理前および 700 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行った試料は、濃い青色のガラスであったが、750 $^{\circ}\text{C}$ および 800 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行った試料は、ガラスの色調が濃い青色から淡い青色へと変化した。850 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行った試料は、半透明になり、さらに高温の 900 $^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行った試料は、不透明になった。

熱処理を施した試料の析出結晶相の同定は、理学電機製回転対陰極式 X 線回折装置 (RAD-RC) を使い、電圧 40 kV、電流 200 mA で CuK_α 線 (グラフアイトモノクロメータを使用) によって行った。結晶子の大きさは、回折線の半値幅の拡がりから Scherrer 法を用いて求めた。半値幅は Si の回折線で補正した。

析出粒子の形状の観察は、日本電子製分析電子顕微鏡 (JEM2000FX) を用いて加速電圧 200 kV で行った。

可視吸収スペクトルの測定は、島津製作所製ダブルモノクロメータ自記分光光度計 (UV365) を使い、室温で 300 nm ~ 800 nm の範囲で行った。

3. 3 結果および考察

3. 3. 1 析出結晶の形状とサイズ

図 3.4 に $13\text{Li}_2\text{O} \cdot 23\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 64\text{SiO}_2 \cdot 0.1\text{CoO}$ 組成のガラスおよび熱処理を行った試料の

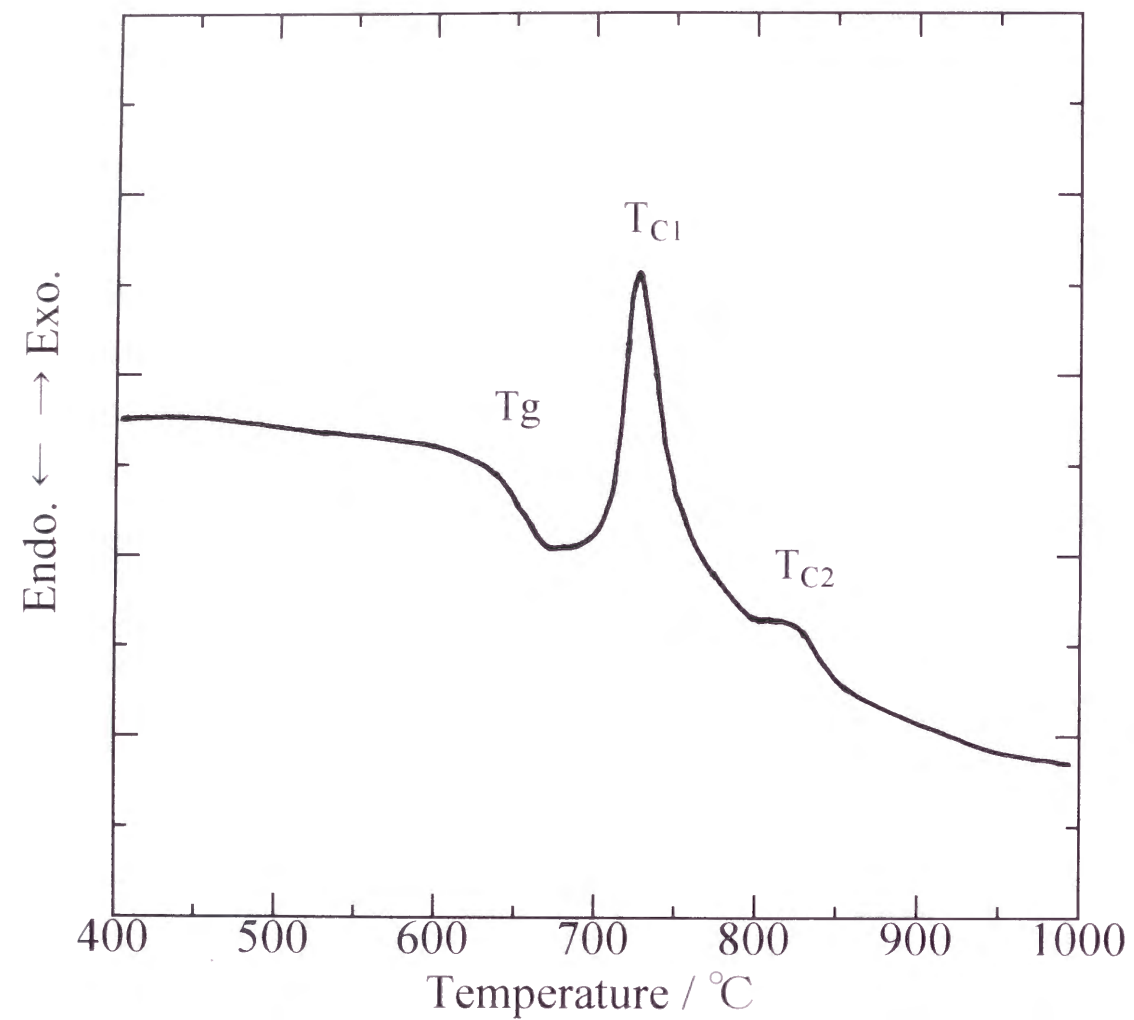


Fig.3.2 DTA curve for $13\text{Li}_2\text{O}, 23\text{Ga}_2\text{O}_3, 64\text{SiO}_2, 0.1\text{CoO}$ glass.
 T_g denotes the glass transition temperature.
 T_{c1} and T_{c2} represent the crystallization temperature.

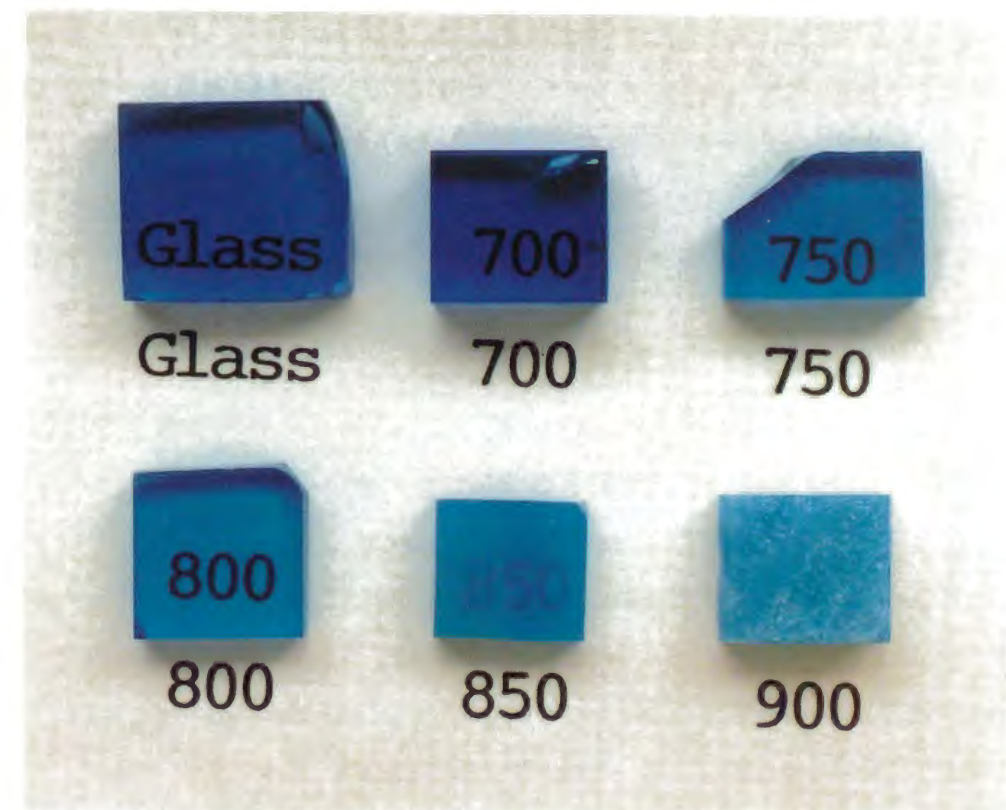


Fig.3.3 Photographs of the glass with $13\text{Li}_2\text{O}, 23\text{Ga}_2\text{O}_3, 64\text{SiO}_2, 0.1\text{CoO}$ composition (mol%) and heat-treated specimens. The values presented in the figure denote the heat treatment temperature.

X 線回折図形を示す。750 °C 以上で熱処理を行った試料は、 LiGa_5O_8 による幅広い回折線が現れた。また、850 °C 以上で熱処理を行った試料は、 LiGa_5O_8 による回折線に加えて $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ による回折線が現われた。回折線の半値幅より Scherrer の式を用いて LiGa_5O_8 の結晶子の大きさを求めた。その結果を図 3.5 に示す。結晶子の大きさは、750 °C では約 5 nm であったものが熱処理温度の上昇ともなって単調に増加し、900 °C では約 13 nm に達した。

析出結晶の形状を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した結果を図 3.6 に示す。ガラスでは均質な構造が観察されるが、750 °C での熱処理により 5 nm の球状粒子が析出している。熱処理温度の上昇に伴い析出粒子が大きくなり、900 °C では約 15 nm の粒子が析出した。また、850 °C で $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ の立方体状粒子が析出し、900 °C では、その粒子が約 30 nm と大きくなった。850 °C 以上で熱処理を行った結晶化ガラスは、いくらか半透明となった。そして、900 °C で不透明となったのは、 $\text{LiGaSi}_2\text{O}_6$ の大きな粒子が析出したためであると思われる。

3. 3. 2 光吸収スペクトル

ガラスおよび各温度で熱処理を行った試料の可視吸収スペクトルを図 3.7 に示す。熱処理前のガラスでは、520 nm、586 nm および 636 nm に 3 本の吸収ピークが見られる。これらの 3 本のピークは、ガラス中で Co^{2+} イオンが四配位のサイトを占めているときの代表的な吸収ピークである¹²⁾¹³⁾。750 °C 以上で熱処理を行った試料の吸収スペクトルは、ガラスと比較して大きく変化し、560 nm、597 nm および 646 nm に 3 本の大きな吸収ピークが現われた。また、490 nm に弱い吸収ピークも見られた。ガラスでは 750 °C 以上で熱処理を行った試料は、500 nm 以下の吸収が熱処理温度の上昇に伴って増加しているが、熱処理温度に影響されずに同様の吸収スペクトルを示している。この 500 nm 以下の吸収の増加は、熱処理温度の増加に伴う析出した粒子のサイズが増加することによる光の散乱によると考えられる。熱処理前のガラスおよび 700 °C で熱処理を行った試料の吸収バンドがブロードであるのは、 Co^{2+} イオンの配位子場のばらつきが大きいこと、すなわち、 Co^{2+} イオンがガラス中に存在することによるものである。一方、750 °C 以上で熱処理を行った試料の吸収バンドがガラスと比較して狭くなり、しかもピークがシャープになっていることより、 Co^{2+} イオンが析出した結晶中に取り込まれていると考えられる。また、吸収バンドで見られる 3 本のピークは、 Co^{2+} イオンが取り込まれた LiGa_5O_8 結晶中の四配位のサイトの Ga^{3+} イオンと置換していることを示している。逆ス

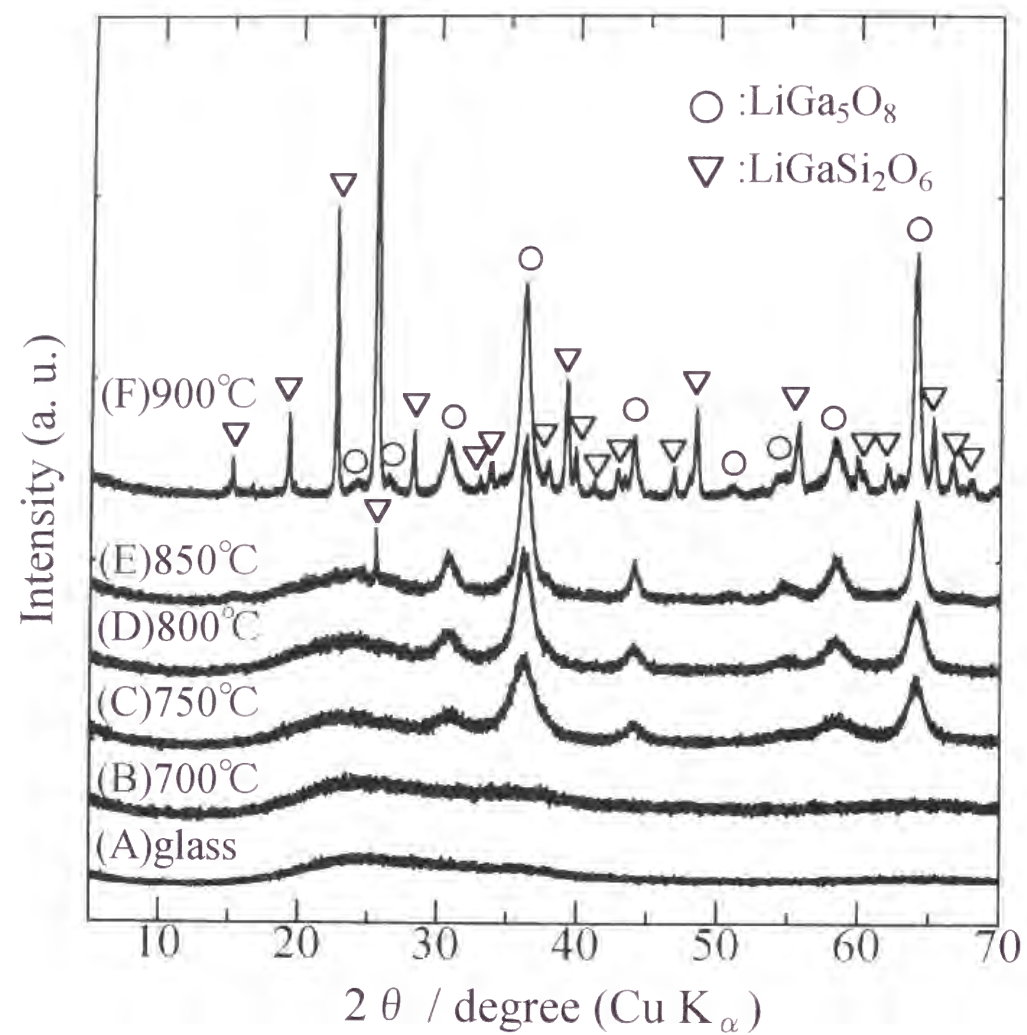


Fig.3.4 The variation of the XRD patterns with heat treatment temperature for $13\text{Li}_2\text{O}, 23\text{Ga}_2\text{O}_3, 64\text{SiO}_2, 0.1\text{CoO}$ glass. The heat treatment temperature are : (A) original glass, (B) 700°C, (C) 750°C, (D) 800°C, (E) 850°C, and (F) 900°C.

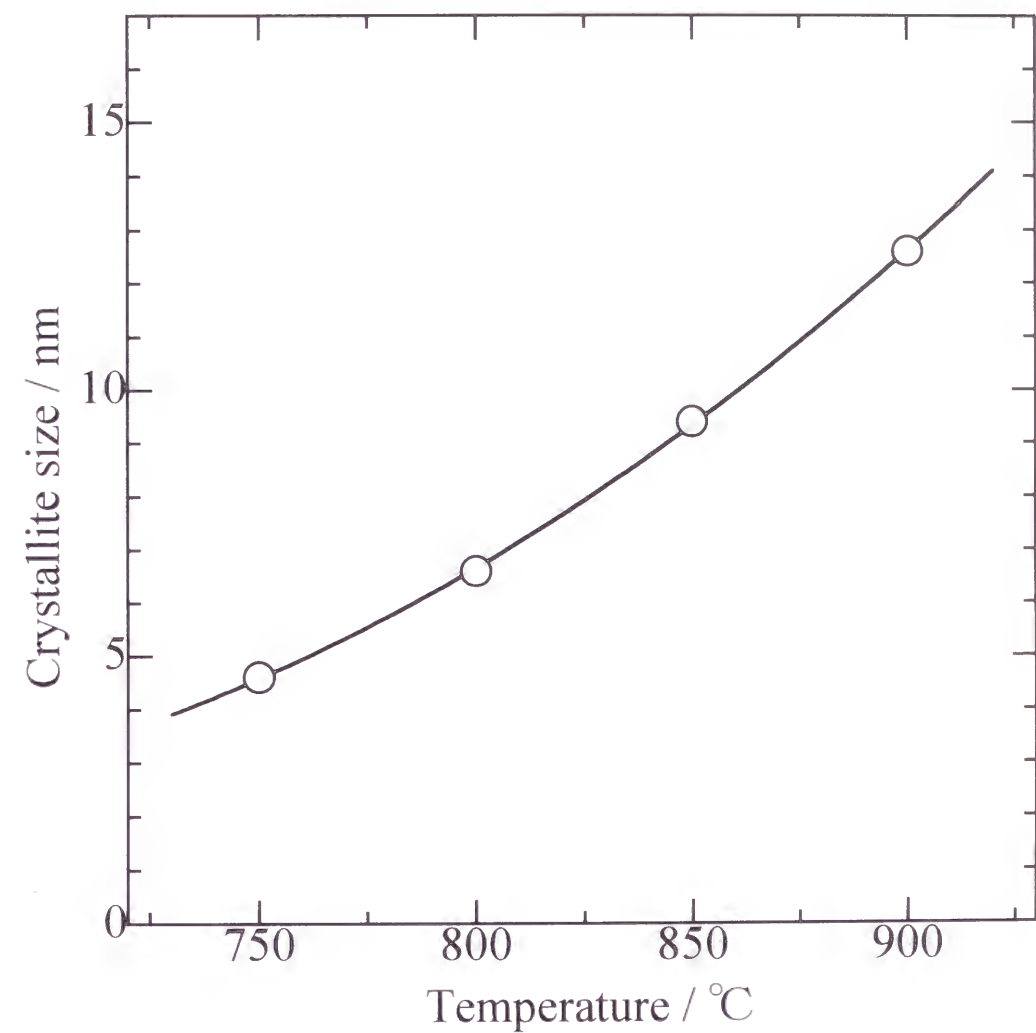


Fig.3.5 The relationship between the crystallite size of LiGa_5O_8 and the heat treatment temperature.

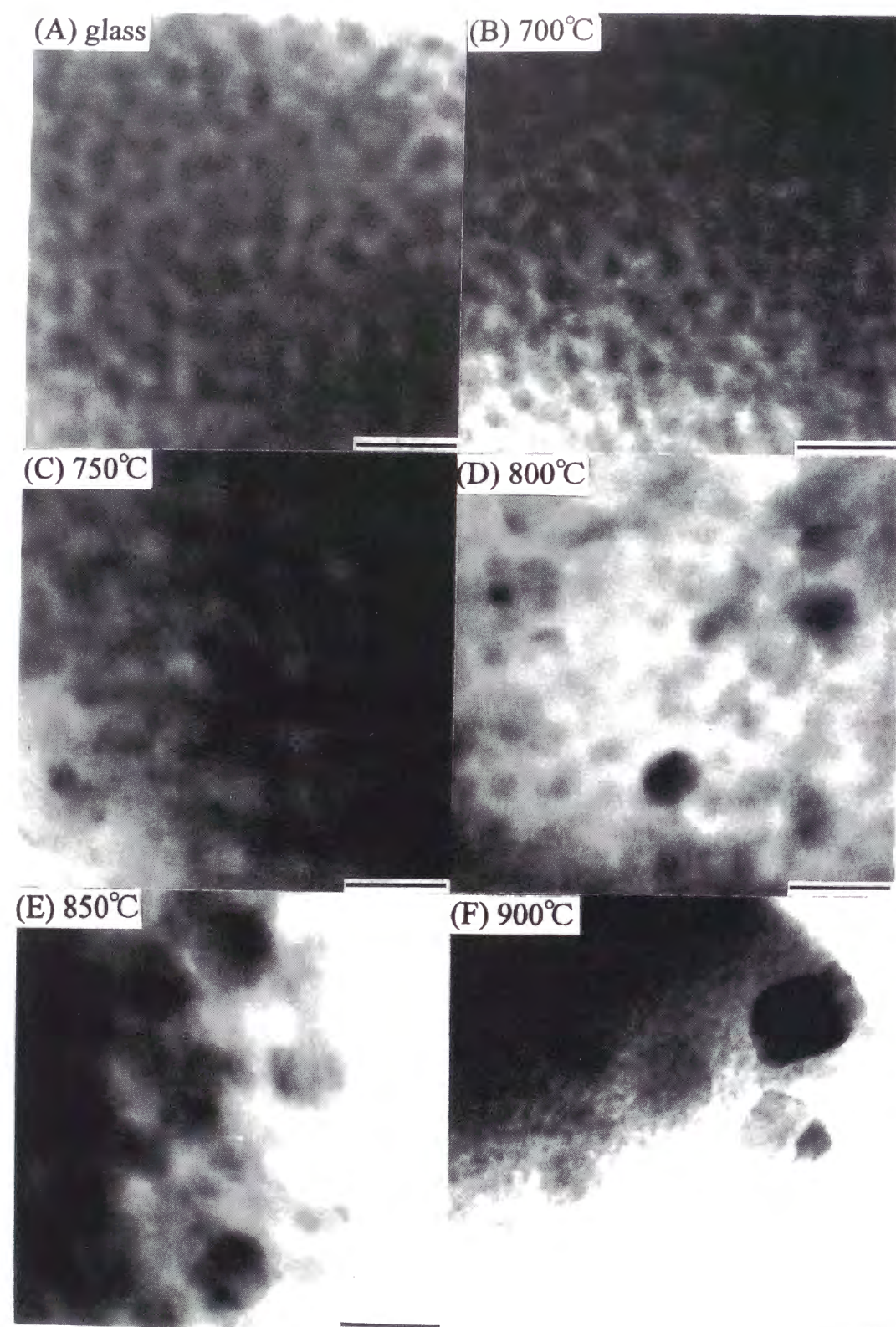


Fig.3.6 TEM images of (A) the glass, and the specimens heat-treated at various temperatures: (B) 700°C, (C) 750°C, (D) 800°C, (E) 850°C, and (F) 900°C. The bar represents 20 nm.

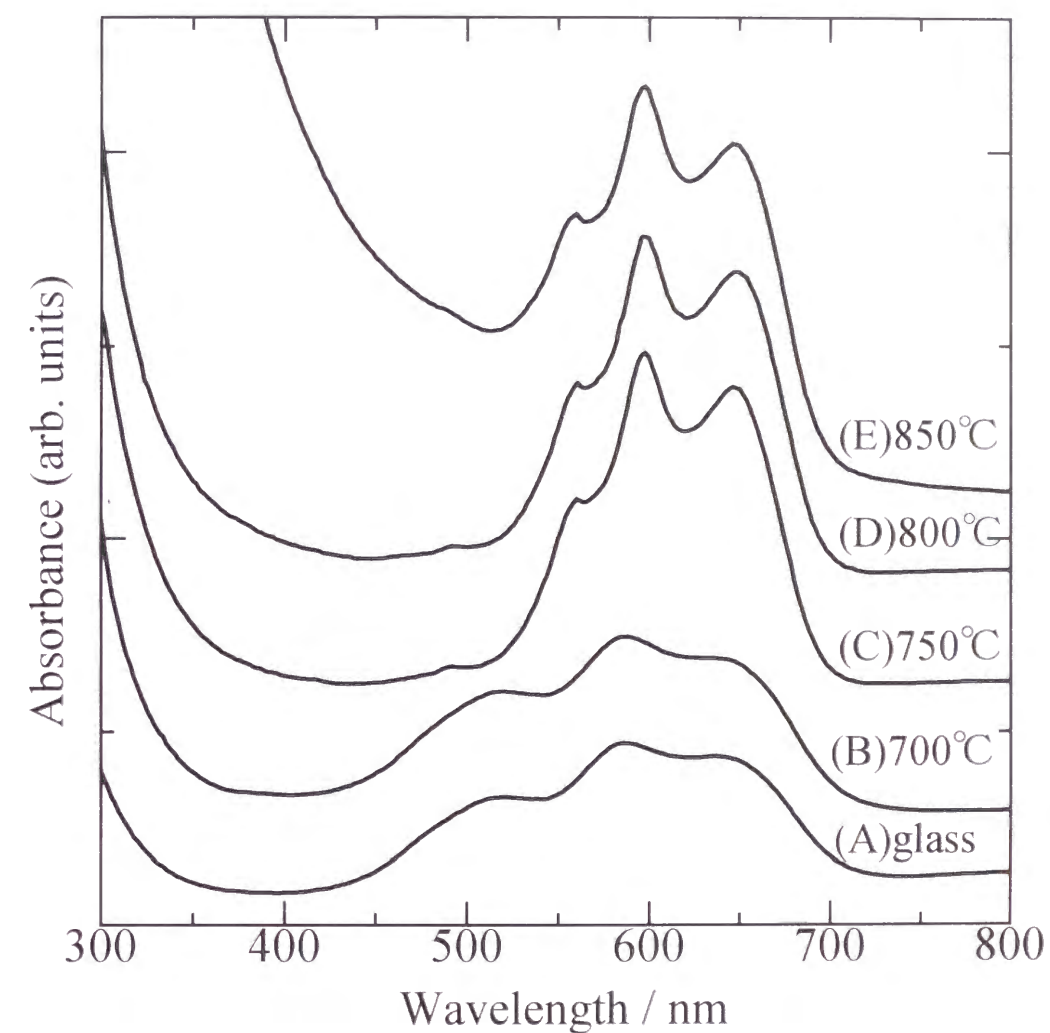


Fig.3.7 Absorption spectra in the visible region of (A) the glass, and the specimens heat-treated at various temperatures : (B) 700°C, (C) 750°C, (D) 800°C, and (E) 850°C.

スピネル構造の LiGa_5O_8 の単位胞は、 Co^{2+} イオンが占めることのできる Ga^{3+} イオンの八面体サイトを 12 および四面体サイトを 8 つ有している⁹⁾。少量の Co^{2+} イオンを含有するガラスから作製した結晶化ガラスは、淡い青色を示し、逆スピネル構造の LiGa_5O_8 の Ga^{3+} イオンサイトの内で四面体サイトの Ga^{3+} イオンサイトを占める Co^{2+} イオンの特徴的な吸収である⁸⁾⁹⁾。四面体サイトを占める Co^{2+} イオンの $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ 遷移は、可視光領域では唯一のスピン許容遷移である。 Co^{2+} イオンのうち八面体サイトをいくら占めているかは明確ではないが、吸収スペクトルからは、四面体サイトを占めている方が多いと考えられる。また、図 3.5 に示す様に、析出した $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ の結晶子の大きさは、熱処理温度の増加に伴い約 5 nm から約 13 nm まで単調に増加しているが、図 3.7 の 750 °C 以上で熱処理を行い $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 結晶が析出している試料の吸収スペクトルには違いが見られない。すなわち、析出した $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 結晶のサイズの違いが、 Co^{2+} イオンの配位子場にはほとんど影響を及ぼさないことを示している。

3. 3. 3 Co^{2+} イオンの濃度の影響

結晶場理論によると、結晶場の強さ Dq は、陽イオンと陰イオンとの結合距離に大きく依存する¹⁴⁾。四配位の Ga^{3+} イオンのイオン半径は、0.061 nm であり、四配位の Co^{2+} イオンのイオン半径は、0.072 nm であり、 Co^{2+} イオンの方が少し大きい。すなわち、 LiGa_5O_8 結晶中へ取り込まれた Co^{2+} イオンの濃度が増加することにより、 Co^{2+} イオンと O^{2-} イオンの平均の結合距離が変化すると、微粒子中の Co^{2+} イオンの $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ 遷移による吸収ピークがシフトすることが期待できる。そこで、添加した Co^{2+} イオンの濃度と析出した $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 微粒子の格子定数および吸収スペクトルとの関係について検討を行った。図 3.8 に Co^{2+} イオン濃度に対する格子定数の変化を示す。図中には、ASTM カードの LiGa_5O_8 の格子定数の値も示してある。すべての試料の格子定数は、ASTM カードの LiGa_5O_8 の格子定数よりも大きく、 Co^{2+} イオンの濃度の増加に伴い増加している。すなわち、 Co^{2+} イオン濃度が増加しても添加した Co^{2+} イオンは、結晶化ガラス中の結晶相の LiGa_5O_8 に効果的に取り込まれていることを示している。

図 3.9 に、種々の Co^{2+} イオン濃度で 800 °C で作製した試料の吸収スペクトルを示す。すべての試料は、 Co^{2+} イオン濃度の増加に伴う吸光度の増加を除いて、同様のスペクトルを示した。 Co^{2+} イオンの濃度の増加に伴う格子定数の増加は、少なくとも、結晶化ガラス中の析出した LiGa_5O_8 微粒子中の Ga^{3+} イオンといくらかの Co^{2+} イオンが置換していることを示している。格子定数と吸収スペクトルの結果において相関性が見られない

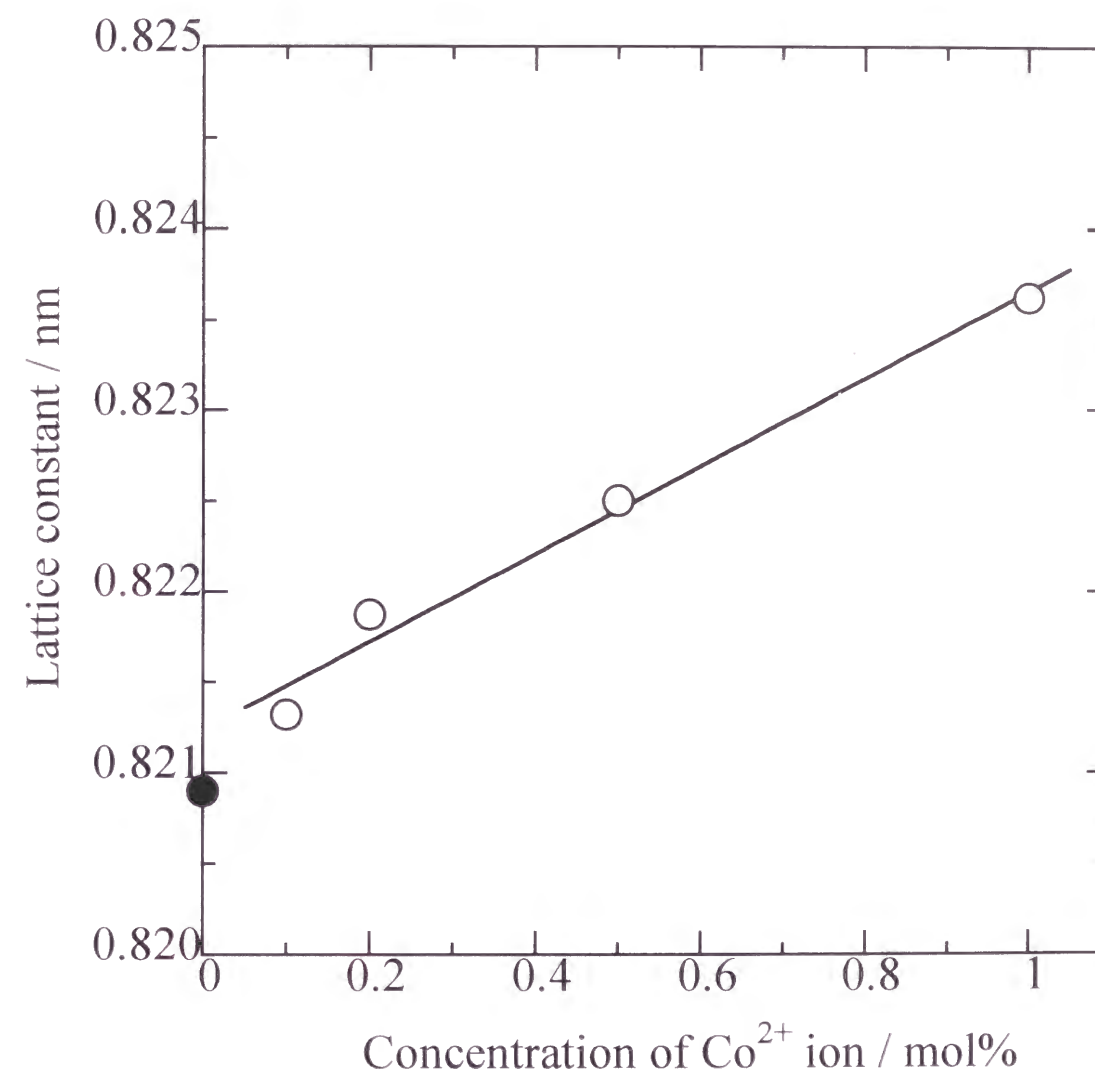


Fig.3.8 The relationship between the lattice constant of LiGa_5O_8 and the concentration of Co^{2+} ions. The closed circle represents the value from the ASTM cards.

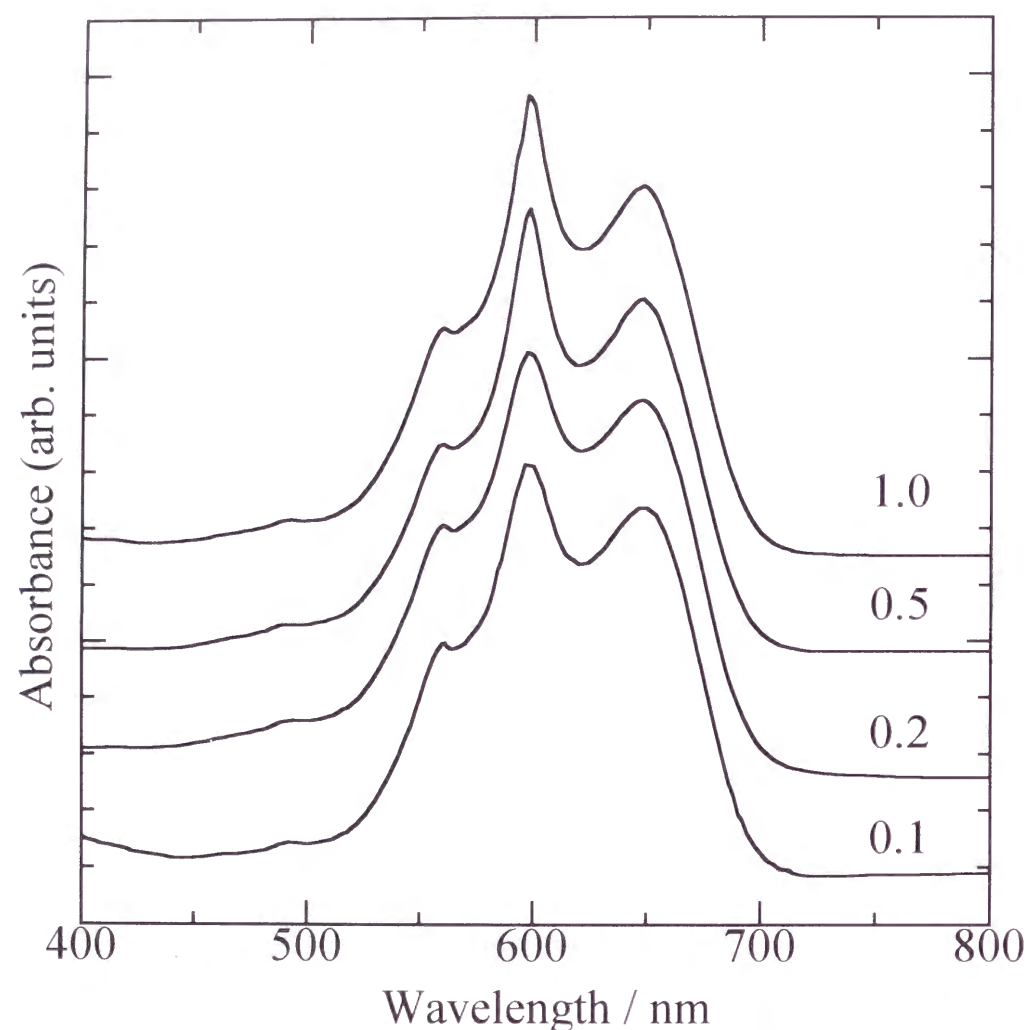


Fig.3.9 Absorption spectra of the specimens heat-treated at 800°C with various concentrations of Co^{2+} ions. The value presented in the figure denote the concentration of Co^{2+} ions.

のは、次のように考えることができる。四面体サイトの Co^{2+} イオン ($3d^7$) のエネルギーレベルの結晶場分裂は、八面体サイトの Cr^{3+} イオン ($3d^3$) のエネルギーレベルの結晶場分裂と同様であるが、結晶場パラメータの値は、四面体サイトのイオンの方が十分に小さい¹⁵⁾。例えば、 LiGa_5O_8 結晶の四面体サイトの Ga^{3+} イオンと置換した Co^{2+} イオンでは Dq/B の値⁹⁾は 0.49 であり、それに対して、 ZnAl_2O_4 結晶および MgAl_2O_4 結晶の八面体配位の Al^{3+} イオンと置換した Cr^{3+} イオンでは Dq/B の値¹⁶⁾は 2.5 である。すなわち、四面体サイトの Co^{2+} イオンの吸収スペクトルに与える結晶場の強度の変化の影響は、八面体サイトの Cr^{3+} イオンの吸収スペクトルに与える影響よりも非常に少ないと考えられる。さらに、本研究の場合は、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 結晶の格子定数の変化は非常に少ない。言い換えれば、 Co^{2+} イオンと O^{2-} イオンとの平均結合距離の変化は非常に少なく、結晶場の強度の変化も少ないと考えられ、 Co^{2+} イオンの濃度の変化は、吸収スペクトルにほとんど影響を及ぼさなかったと考えられる。

3. 4 結 言

$13\text{Li}_2\text{O} \cdot 23\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 64\text{SiO}_2 \cdot x\text{CoO}$ ($x=0.1, 0.2, 0.5, 1.0$) (mol%) 組成のガラスを熱処理することにより結晶相として $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ が析出した透明結晶化ガラスを作製し、熱処理温度と析出した結晶の大きさとの関係および可視吸収スペクトルとの関係について検討した結果、次の事柄が明らかになった。

- (1) 熱処理温度が 750 °C になると約 5 nm の $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 結晶が析出し、熱処理温度が上昇するにしたがい結晶成長が促進され、850 °C で結晶子の大きさは約 10 nm に達した。
- (2) 850°C 以下での熱処理により透明な結晶化ガラスを作製できた。
- (3) 四面体サイトを占める Co^{2+} イオンの $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ 遷移に基づく吸収ピークは、ガラスでは、520 nm、586 nm および 636 nm に 3 本現われ、結晶化ガラスでは、560 nm、597 nm および 646 nm に現れた。この吸収スペクトルの変化は、 Co^{2+} イオンが効果的に LiGa_5O_8 結晶中に取り込まれ、四面体サイトの Ga^{3+} イオンと置換したために Co^{2+} イオンと O^{2-} イオンの平均結合距離が変化したことを示している。
- (4) LiGa_5O_8 結晶中の Co^{2+} イオンの配位子場は、結晶子サイズおよび格子定数のわずかな違いには影響されなかった。四面体サイトの Co^{2+} イオンは八面体サイトの Cr^{3+} イオンと同様のエネルギーレベルの結晶場分裂を示すが、結晶場パラメータの値は、八面体サイトの Cr^{3+} イオンと比較して、四面体サイトの Co^{2+} イオンでは極めて小さいため、結晶子サイズや格子定数のわずかな違いが結晶場の強度に影響を及ぼさなかったためである。

と説明された。

参考文献

- 1) F. Durville, B. Champagnon, E. Duval, G. Boulon, F. Gaume, A. F. Wright, and A. N. Fitch, *Phys. Chem. Glasses*, 25, 126 (1984).
- 2) W. Nie, G. Boulon, C. Mai, C. Esnouf, R. Xu, and J. Zarzycki, *J. Non-Cryst. Solids*, 121, 282 (1990).
- 3) R. Reisfeld, A. Kisilev, A. Buch, and M. Ish-Shalom, *J. Non-Cryst. Solids*, 91, 333 (1987).
- 4) A. Kisilev, R. Reisfeld, A. Buch, and M. Ish-Shalom, *Chem. Phys. Lett.*, 129, 450 (1986).
- 5) W. Lenth and R. M. Moerner, *Opt. Commun.*, 58, 249 (1986).
- 6) R. M. Macfarlane, *J. Lumin.*, 38, 20 (1987).
- 7) R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, and A. Winnacker, *Phys. Rev. B*, 33, 4207 (1986).
- 8) R. M. Macfarlane and J. -C. Vial, *Phys. Rev. B*, 34, 1 (1986).
- 9) J. F. Donegan, F. J. Bergin, G. F. Imbusch, and J. P. Remeika, *J. Lumin.*, 31-32, 278 (1984).
- 10) J. Ferguson, D. L. Wood, and L.G. Van Uitert, *J. Chem. Phys.*, 51, 2904 (1969).
- 11) J. L. Piguet, J. C. Lapp, and J. E. Shelby, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 326 (1985).
- 12) D. C. Schultz, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 309 (1974).
- 13) Y. Yamamoto, K. Makita, K. Kamiya, and S. Sakka, *Yogyo Kyoukai-shi*, 91, 222 (1983).
- 14) B. N. Figgis, "Introduction to Ligand Fields," John Wiley & Sons, New York (1966), Chap.2.
- 15) Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9, 766 (1954).
- 16) D. L. Wood, G. F. Imbusch, R. M. Macfarlane, P. Kisliuk, and D. M. Larkin, *J. Chem. Phys.*, 48, 5255 (1968).

第4章 ゼル・ゲル法による Fe^{3+} および Co^{2+} 含有 LiAl_5O_8 膜の作製と光学特性

4. 1 緒 言

遷移金属イオンを含有する光学的に透明な材料は、固体レーザーおよび PHB デバイスとしての応用が期待される¹⁾⁻³⁾。逆スピネル構造を有する LiAl_5O_8 は、 Fe^{3+} イオンおよび Cr^{3+} イオンなどの3価の遷移金属イオンの添加に対し、濃度が薄い場合には、 Al^{3+} イオンと置換して完全固溶体を形成し、赤色から赤外領域にかけて強い蛍光を示す。 LiAl_5O_8 は、光学的に透明な材料であり、蛍光体のホスト材料として期待されている。

遷移金属イオンを含有する逆スピネル構造の化合物では、単結晶の $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ で初めて PHB が観察された⁴⁾。ホールは、 LiGa_5O_8 の四面体サイトを占める Ga^{3+} イオンと置換した Co^{2+} イオンの $^4\text{A}_2$ 準位から $^4\text{T}_1(\text{P})$ 準位への遷移による吸収に形成された⁴⁾。吸収バンドにおけるホールの多重度は、均一幅と不均一幅との割合によって決定される。遷移金属イオンが占めるサイトおよび配位子場の多様性の増加により、均一幅に対する不均一幅の割合が多くなる。 LiGa_5O_8 の四面体サイトを占める Ga^{3+} イオンが、 Al^{3+} イオンのような、より小さい陽イオンと置換した場合には、 Co^{2+} イオンの吸収バンドおよびホールの形状が変化することが期待できる。例えば、Neto ら⁵⁾は、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ と $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ の四面体サイトを占める Fe^{3+} イオンの配位子場の強度について比較検討し、 Fe^{3+} イオンの占める四面体サイトが Ga^{3+} イオンから Al^{3+} イオンに変化すると、 $^4\text{T}_1(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(^6\text{S})$ 遷移によるピーク位置が 662 nm から 657 nm へと短波長側にシフトし、配位子場のパラメータである Dq が 906 cm^{-1} から 951 cm^{-1} へ、ラカーパラメータ B が 594 cm^{-1} から 638 cm^{-1} へ、ラカーパラメータ C が $3,737\text{ cm}^{-1}$ から $3,868\text{ cm}^{-1}$ へとそれぞれ増加することを報告した。また、Abritta ら⁶⁾は、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ と $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ の八面体サイトを占める Cr^{3+} イオンの $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$ 遷移によるゼロフォノン線の分裂について検討し、結晶場が3回軸方向に歪み、かつスピン-軌道相互作用が関与して生じる ^2E 状態の分裂の大きさは、 Cr^{3+} イオンの占める四面体サイトが Ga^{3+} イオンから Al^{3+} イオンに変化すると、 278 cm^{-1} から 266 cm^{-1} に減少することを報告した。

LiGa_5O_8 の Ga^{3+} イオンが Al^{3+} イオンと置換した LiAl_5O_8 の結晶構造は、 LiGa_5O_8 と同じ逆スピネル構造であるが、 LiGa_5O_8 の結晶構造は規則相のみが存在するのに対して、 LiAl_5O_8 は不規則相と規則相の二つの結晶構造がある⁷⁾。 LiAl_5O_8 の結晶構造は、 $\text{Al}[\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{1.5}]\text{O}_4$ で表される逆スピネル型構造であり、 Li^{+} イオンといくつかの Al^{3+} イオンが八面体サイトを占め、残りの Al^{3+} イオンが四面体サイトを占めている構造である⁸⁾。

秩序相の LiAl_5O_8 では、 Li^+ イオンが 4 番目毎に八面体サイトを占めており、八面体サイトが 1:3 に配列している⁷⁸⁾。対照的に、無秩序相の LiAl_5O_8 では、八面体サイトの Li^+ イオンと Al^{3+} イオンと分布に規則性はない⁷⁸⁾。Pott ら⁹⁾は、規則相および不規則相 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Cr}^{3+}$ の発光スペクトルと励起スペクトルについて検討し、規則相および不規則相のどちらの結晶相においても Cr^{3+} イオンは八面体サイトの Al^{3+} イオンと置換しており、規則相では、斜方晶の対称性を有するサイトを占める Cr^{3+} イオンによるシャープなゼロフォノン線が観察されるのに対して、不規則相では、低エネルギー側にブロードなバンドを伴った 3 本のピークが観察されると報告している。不規則相で見られる 3 本のピークは、 Cr^{3+} イオンの最近接の Li^+ イオンと Al^{3+} イオンの分布の違いから Cr^{3+} イオンが占めることが可能なサイトが 3 つ生じたことによると結論している。このように LiAl_5O_8 微結晶を作製した場合には、結晶構造が秩序相と無秩序相の二つの多様性を有することより、取り込まれたイオンの配位子場のさらなる多様性につながることを期待される。これらのことから、 Fe^{3+} イオンおよび Co^{2+} イオンを含有する透明なホスト材料として LiAl_5O_8 結晶を選択した。

一般的に、単結晶を作製することは非常に困難である。透明な材料を得るためには、しばしば、ガラス結晶化法が用いられる。ガラス結晶化法を用いて $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ および $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ を含有する透明結晶化ガラスの作製を行ってきた¹⁰⁾⁻¹²⁾。しかしながら、 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ および $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ を含有する透明化結晶化ガラスの作製には、まだ成功していない。一方、ゾル・ゲル法を用いると光学的に透明なセラミックス膜の作製が可能である¹³⁾⁻¹⁶⁾。Yoldas¹⁴⁾¹⁵⁾は、 $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$ および $\text{Al}(s\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$ の加水分解により透光性の $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 厚膜を作製した。75 °C に加温した蒸留水（アルコキシドに対してモル比で 100 倍）を激しく攪拌しながら $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$ および $\text{Al}(s\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$ を添加して加水分解を行い、そのスラリー溶液にアルコキシドに対してモル比で 0.03~0.1 の HNO_3 および HCl を添加して解膠し透明なゾルを得た。乾燥したゲルを 500 °C ~ 1,000 °C で熱処理することにより多孔質の透光性 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 厚膜を作製し、熱処理温度と細孔サイズおよび表面積との関係について検討し、熱処理温度の増加に伴い細孔サイズが 3.9 nm から 7.2 nm まで増加し、表面積が 197 m²/g から 80 m²/g に減少することを明らかにした。また、1,000 °C 以下の熱処理で作製したものは、透光性の $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ であったが、1,200 °C での熱処理により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に転位し不透明になると報告している。さらに、Yoldas ら¹⁶⁾は、 $\text{Na}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)$ と $\text{Al}(s\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$ を用いて透光性の非晶質 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜を作製した。膜の作製は 2 段階の加水分解からなり、最初に $\text{Na}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)$ の部分加水分解を行い、

$\text{Al}(s\text{-OC}_4\text{H}_9)_3$ を加えて複アルコキシドを形成させた後に加水分解を行うことにより透明なゾルを作製し、モノリシックなゲル膜を得た。500 °C 以上の熱処理で透光性の非晶質 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜が得られ、1,200 °C での熱処理により $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が結晶化し不透明になると報告している。しかしながら、ゾル・ゲル法を用いた透光性 LiAl_5O_8 膜の作製と構造については、検討されていない。

本章では、ゾル・ゲル法を用いた透光性 LiAl_5O_8 膜の作製について検討し、光学的に透明な赤色から赤外領域にかけて蛍光を示す $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 膜およびホールバーニング材料として期待される $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 膜の微細構造が光学特性に及ぼす影響について検討を行った。

4. 2 実 験

4. 2. 1 膜の作製

$\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 膜は、高純度化学研究所製、純度 99 % の LiNO_3 、純度 99.999 % の $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$ および純度 99 % の $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用いて作製した。 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.005 mol) を蒸留水 (500 ml) に溶解し、ヒーター付きマグネットスターラー上で攪拌しながら 80 °C まで加温し、さらに激しく攪拌しながら $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$ (4.995 mol) を添加した。 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 膜を作製する場合は、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の代わりに高純度化学研究所製、純度 99.9 % の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用いた。しばらく 80 °C で攪拌した後、 LiNO_3 (1 mol) を溶解した HNO_3 (1 mol) 水溶液を添加することにより透明なゾルを得た。得られたゾルは、シャーレーに移し、室温でゲル化させた。その後、約 30 °C に保持した乾燥器中で数週間静置することによりゲルを乾燥した。得られたゲルは、白金板で挟み込み、大気中、電気炉を用いて、500 °C から 1,000 °C で 1 時間熱処理を行った。この時ゲル膜にクラックが生じないように、昇温は、約 50 K/h の速度で行った。熱処理後に得られた膜の厚さは、約 100 μm であった。

4. 2. 2 測 定

得られたゲル膜の熱特性を TG-DTA 装置を用いて調べた。TG および DTA 測定は、空気気流中 (50 ml/m)、加熱速度 20 K/m で行った。

得られた膜の結晶相の同定は、理学電機製回転対陰極式 X 線回折装置 (RAD-RC) を用い、電圧 40 kV、電流 200 mA で CuK_α 線（グラフアイトモノクロメータを使用）によって行った。結晶子の大きさは、回折線の半値幅の広がりから Scherrer 法を用いて求め

た。半値幅は Si の回折線で補正した。

膜の表面構造を日立製走査電子顕微鏡(S-800)を用いて加速電圧 10 kV で観察した。

膜を構成する粒子の形状観察は、日本電子製分析電子顕微鏡(JEM2000FX)を用いて加速電圧 200 kV で行った。

可視吸収スペクトルの測定は、島津製作所製ダブルモノクロメータ自記分光光度計(UV365)を用い、室温で 200 nm～800 nm の範囲で行った。

蛍光スペクトルの測定は、日立製蛍光光度計(F-3010)を用い、バンドパス 5 nm で、600 nm～800 nm の範囲で行った。試料は、ヘリウム循環装置付きの冷凍機を用いて 18 K に冷却した。

4. 3 結果および考察

4. 3. 1 ゼル・ゲル法で作製した LiAl_5O_8 膜の結晶構造

$\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ 膜および $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Fe}^{3+}$ 膜の結晶構造は、どちらも遷移金属イオンの添加量が少なく、特に差が見られなかったので、 $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ 膜で検討した結果を示す。

図4.1に得られたゲル膜のTGおよびDTA曲線を示す。DTA曲線には、室温から500 °Cの間で重量減少を伴った脱水による3つの吸熱ピークが見られる。また、863 °Cに重量変化を伴わない小さな発熱ピークが見られる。以下に述べるようにこの小さな発熱ピークは、準安定な LiAl_5O_8 の秩序相の LiAl_5O_8 への転位によるものである。

図4.2にゲル膜および1,000 °Cで熱処理を行った膜のX線回折図形を示す。ゲル膜で観察される回折線は、 $\gamma\text{-AlOOH}$ に帰属される。(020)面による回折線の強度が、(012)面および(200)面の回折線の強度と比較して非常に大きく、ゲル膜が(010)優先配向していることを示している。一方、1,000 °Cで熱処理を行った膜は、3本の回折ピークが見られる。これらの3本のピークは、 LiAl_5O_8 の(110)面、(220)面および(440)面からの回折線に帰属できる。以下に述べるように、この LiAl_5O_8 は、秩序相の LiAl_5O_8 である⁷⁾。(110)面、(220)面および(440)面の3本の回折線のみが存在することより、この LiAl_5O_8 膜は、[110]方向に配向している。

図4.3に、500 °Cから1,000 °Cで熱処理を行った膜のX線回折図形を示す。すべての回折パターンには、(110)面、(220)面および(440)面の回折線のみが現われている。つまり、500 °Cから1,000 °Cで熱処理して得られた LiAl_5O_8 膜は、(110)優先配向した単相よりなる。回折線の広がり、熱処理温度の増加に伴い狭くなっており、 LiAl_5O_8 膜の結晶子の大きさが熱処理温度の増加に伴い増加していることを示している。

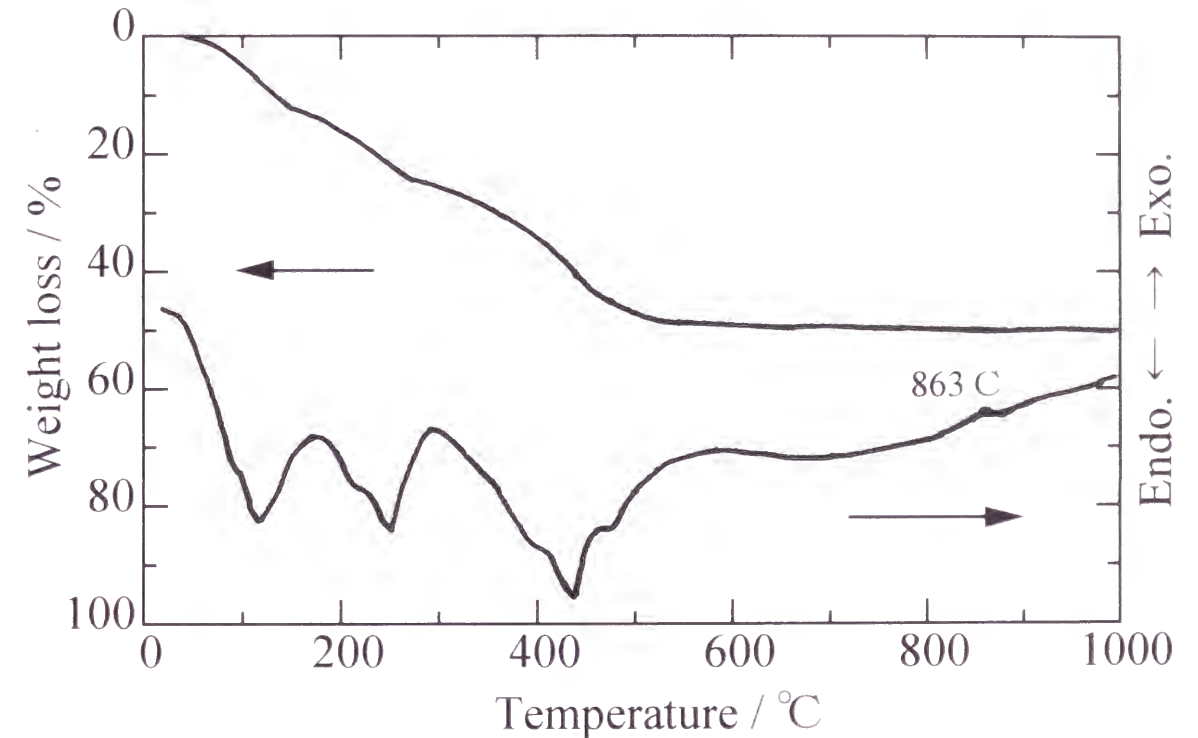


Fig.4.1 TG and DTA curves for the gel film dried at 30°C.

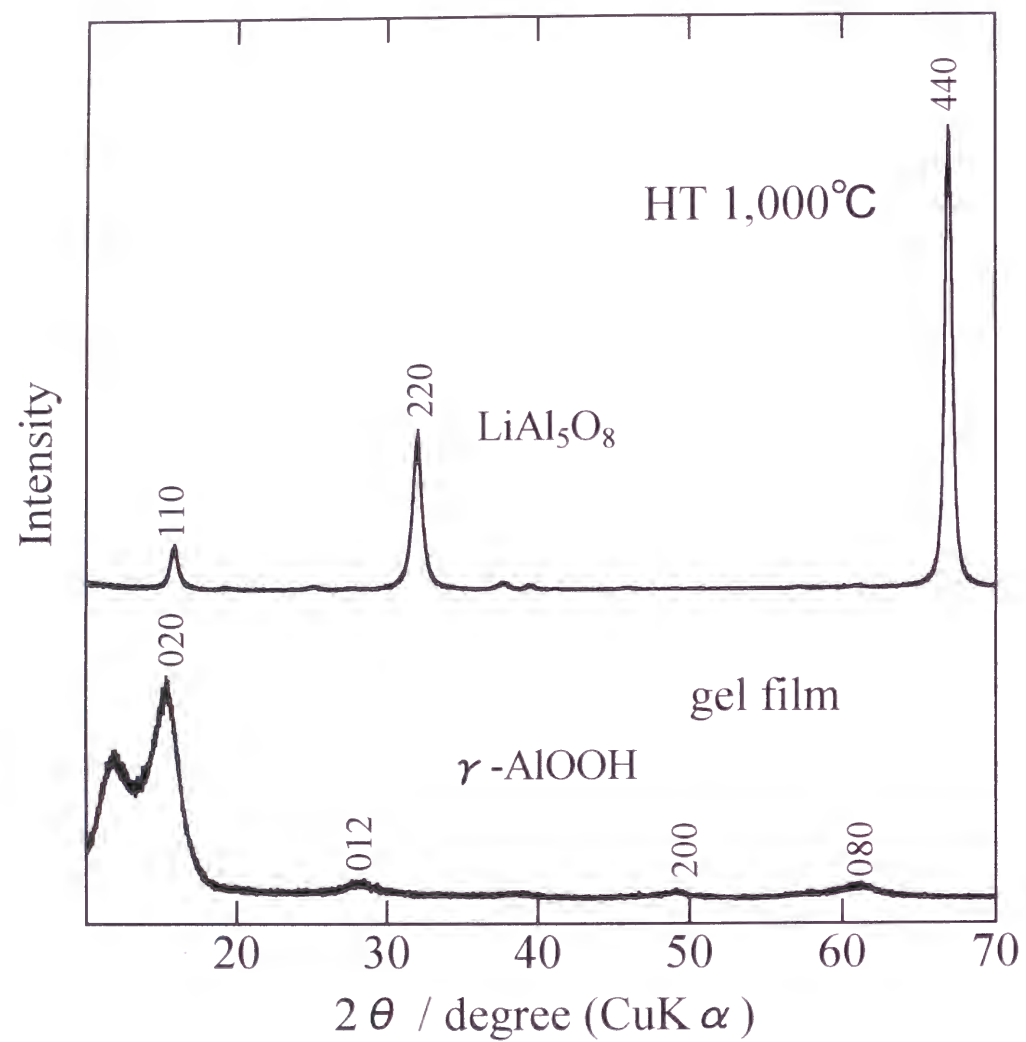


Fig.4.2 XRD patterns of gel film and film sample heat-treated at 1000°C. The acronym HT in the figure represents the heat treatment temperature. The diffraction lines for the gel film are assigned to $\gamma\text{-AlOOH}$. On the other hand, the lines for the heat-treated sample are attributable to LiAl_5O_8 .

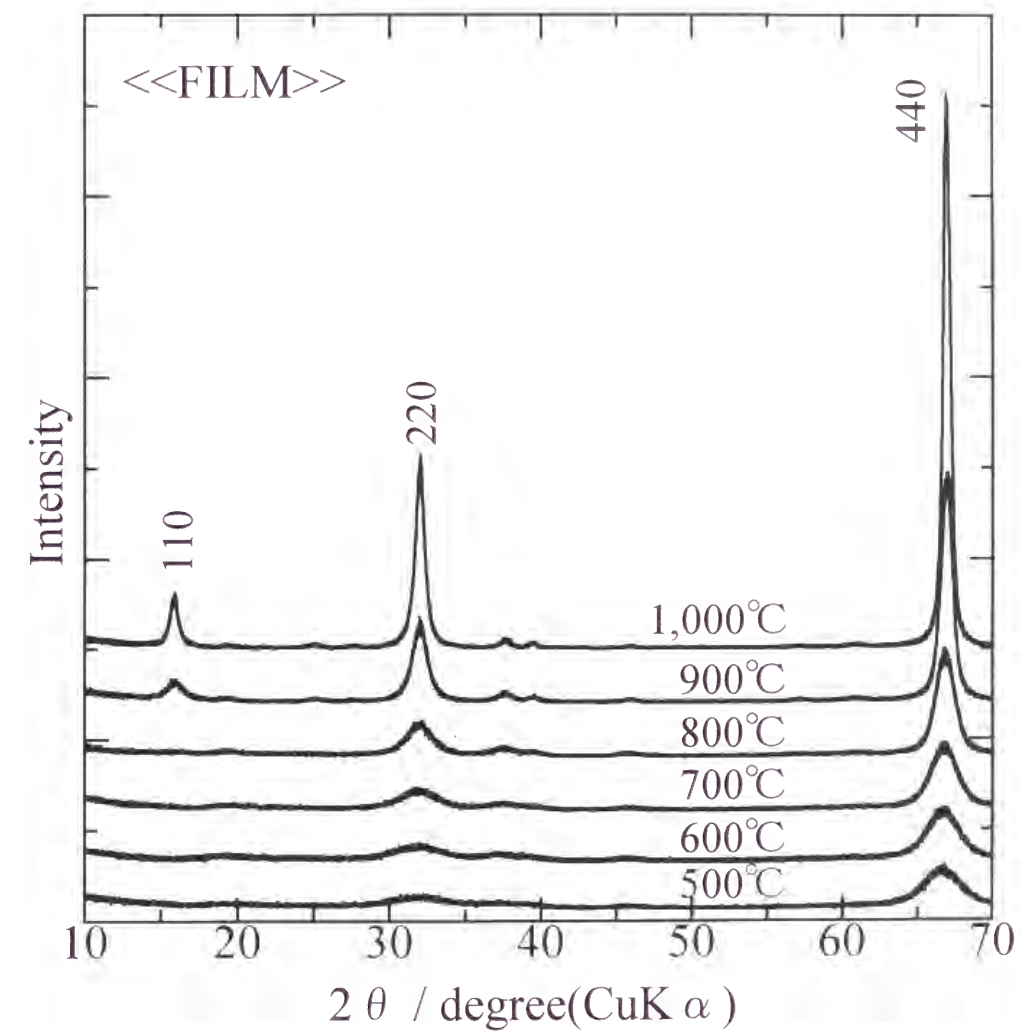


Fig.4.3 XRD patterns of film samples heat-treated at various temperature from 500 to 1000°C. All the samples are (110)-oriented.

図4.4に、(440)面の回折線の広がりより求めた結晶子の大きさと熱処理温度との関係を示す。結晶子の大きさは、熱処理温度の増加に伴い単調に増加し、熱処理温度が500 °Cから1,000 °Cに増加するに従い、約3 nmから19 nmに増加した。熱処理温度の増加に伴うゲルから生成した LiAl_5O_8 微結晶の結晶子の大きさの変化は、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ 、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Co}^{2+}$ および $\text{LiGa}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ を含有する透明結晶化ガラスの結晶化プロセスで観察されたものと同様である¹⁰⁾⁻¹²⁾。

また、図4.3において、900 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜の回折パターンには、(110)面からの回折線が明瞭に現れているが、500 °Cから800 °Cで熱処理を行った膜の回折パターンでは、その回折線が消失している。この結果は、800 °C以下の温度で熱処理を行った膜の LiAl_5O_8 微結晶は、無秩序相の LiAl_5O_8 であり、900 °C以上の温度で熱処理を行った膜の LiAl_5O_8 微結晶は、秩序相の LiAl_5O_8 であることを示している⁷⁾。

図4.5に、800 °Cおよび900 °Cで熱処理を行った膜をめう乳鉢で粉碎した粉末のX線回折図形を示す。900 °Cで熱処理を行った膜の回折パターンでは、秩序相の LiAl_5O_8 のすべての回折線が見られるが、800 °Cで熱処理を行った膜の回折パターンでは、(110)面、(210)面および(211)面による回折線が消失している。 LiAl_5O_8 の結晶構造は、 $\text{Al}[\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{1.5}]\text{O}_4$ で表される逆スピネル型構造であり、 Li^+ イオンといくつかの Al^{3+} イオンが八面体サイトを占め、残りの Al^{3+} イオンが四面体サイトを占めている構造である⁸⁾。秩序相の LiAl_5O_8 では、 Li^+ イオンが4番目毎に八面体サイトを占めており、八面体サイトが1:3に配列している⁷⁾⁸⁾。対照的に、無秩序相の LiAl_5O_8 では、八面体サイトの Li^+ イオンと Al^{3+} イオンと分布に規則性はない⁷⁾⁸⁾。DattaとRoy⁷⁾によると、X線回折図形で(110)面、(210)面および(211)面による回折線が現れるのは、秩序相の LiAl_5O_8 であり、無秩序相の LiAl_5O_8 ではこれらの回折線は現れない。また、彼らは、無秩序相は、逆スピネル構造であり、秩序相は、単純立方構造であり、格子定数は、それぞれ0.7921 nmおよび0.7907 nmであると示している。

図4.6に、熱処理温度に伴う LiAl_5O_8 の格子定数の変化を示す。DattaとRoy⁷⁾による秩序相と無秩序相の LiAl_5O_8 の格子定数の値も図4.6に点線で示している。格子定数は、800 °Cまでは熱処理温度が増加するに伴い徐々に減少し、無秩序相の格子定数の値に近づいた。さらに高温の900 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜の格子定数は、秩序相の値によく一致している。すなわち、800 °C以下で熱処理を行った膜は、無秩序相の LiAl_5O_8 で表される準安定相である。

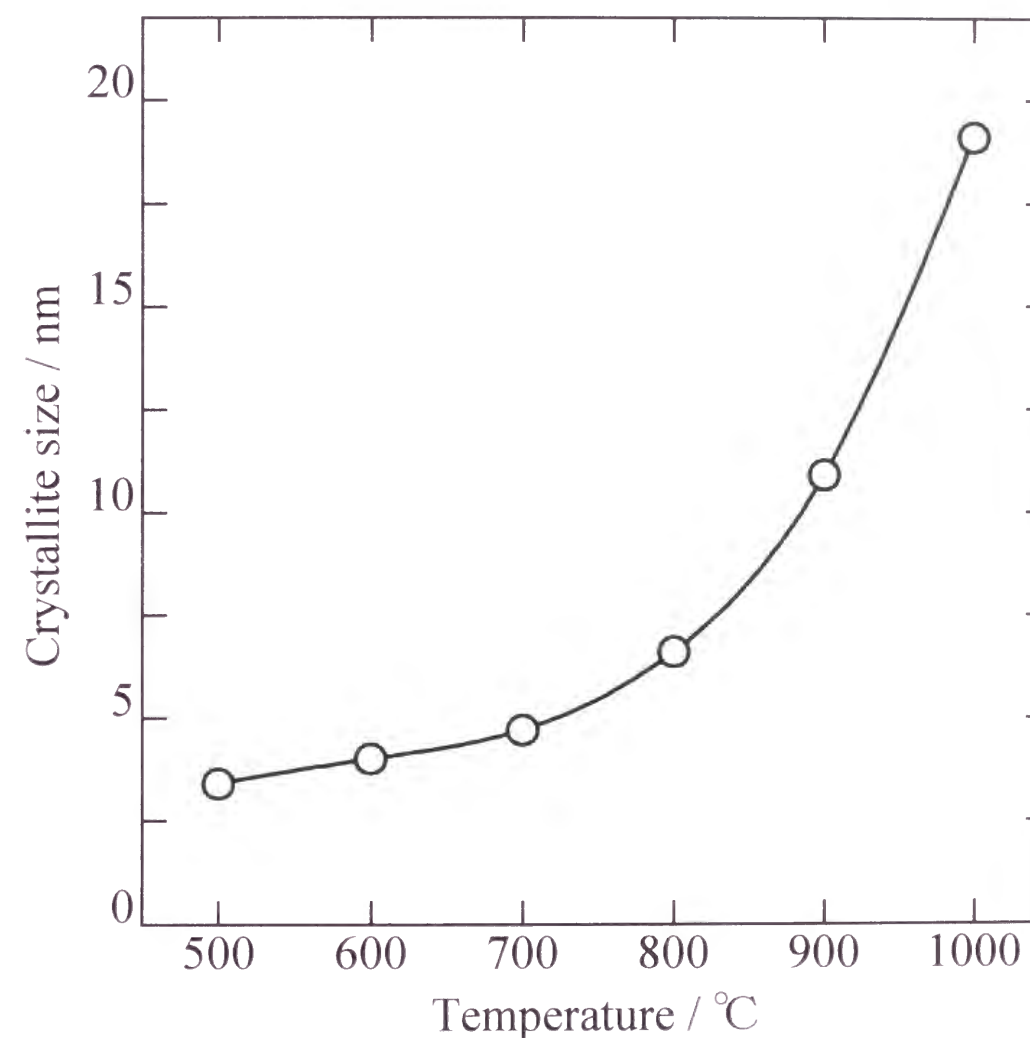


Fig.4.4 Variation of average crystallite size with heat treatment temperature.

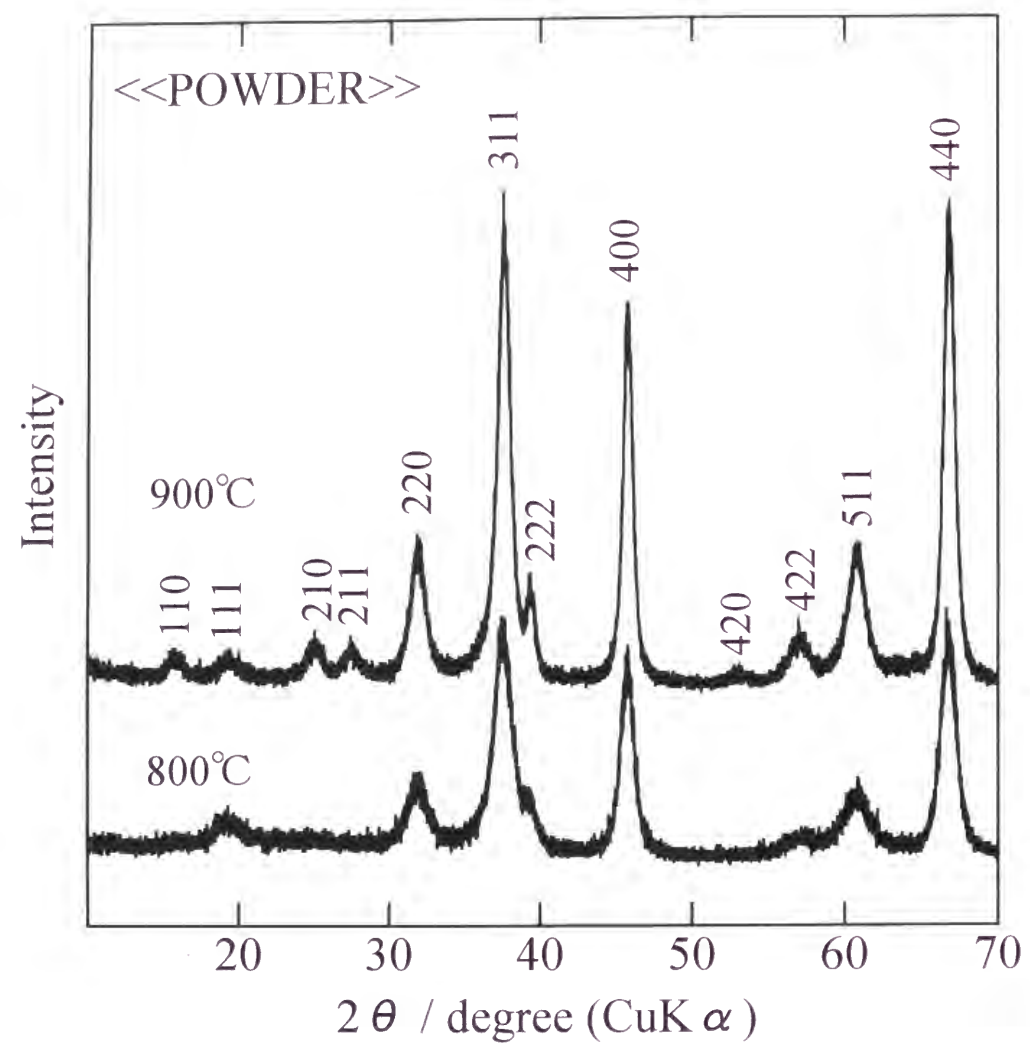


Fig.4.5 XRD patterns of powder samples heat-treated at 800 and 900°C.

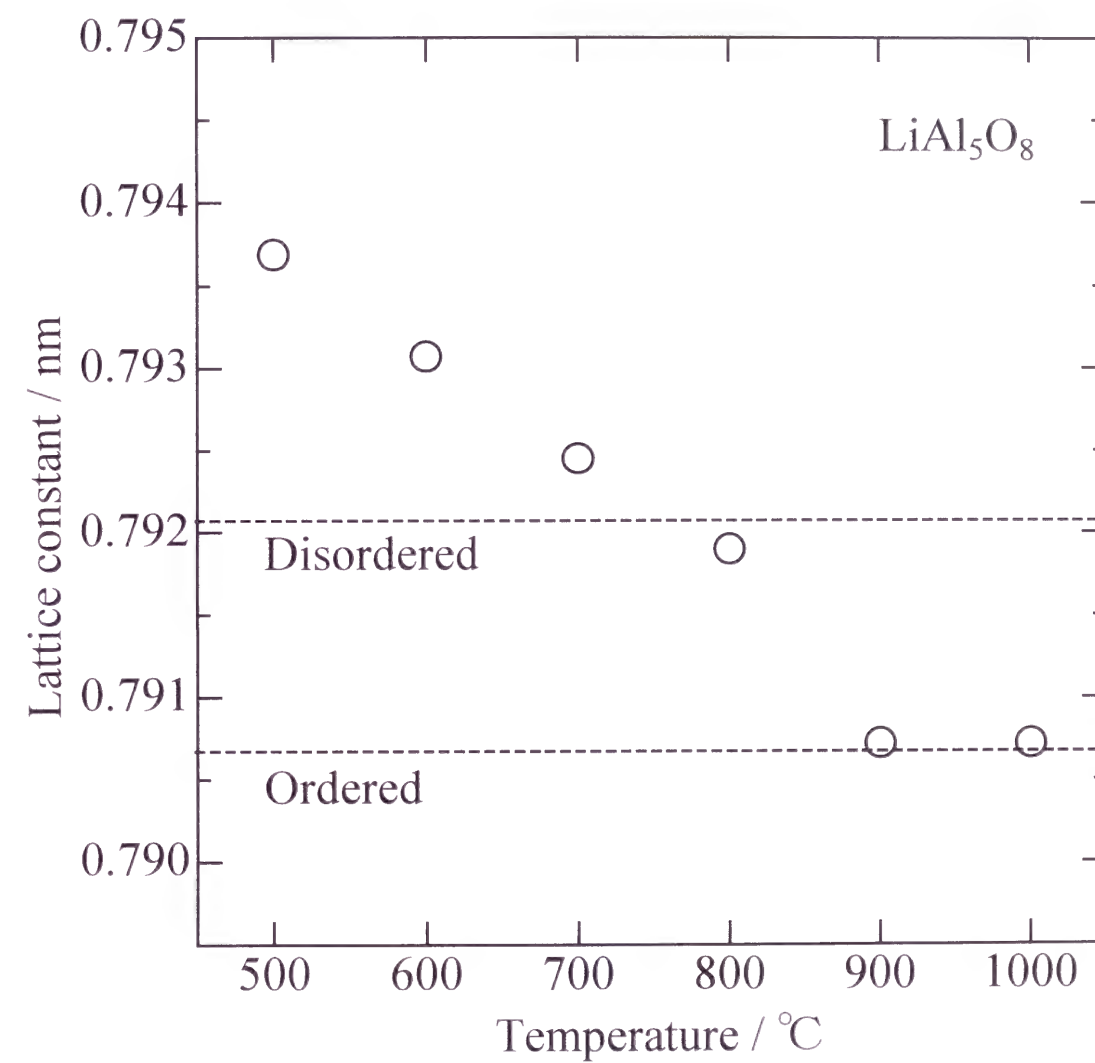


Fig.4.6 Dependence of lattice constant of LiAl_5O_8 for heat treatment temperature.

4. 3. 2 膜の構造観察

図4.7に、500 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜の表面のSEM像を示す。500 °Cで熱処理を行った膜は、非常に小さな粒子からなっていることがわかる。一方、1,000 °Cで熱処理を行った膜は、幾分大きな粒子からなっており、さらに所々に空隙が見られる。

図4.8に、500 °C、800 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜のTEM像を示す。500 °Cで熱処理を行った膜では、約3 nmの微粒子が見られる。熱処理温度の増加に伴い微結晶が成長し、1,000 °Cで熱処理を行った膜では、約20 nmとなった。900 °C以下で熱処理を行った膜は、透明であったが、1,000 °Cで熱処理を行った膜は、いくらか半透明になった。このことは、熱処理温度の増加により LiAl_5O_8 微結晶が成長したことおよび空隙による光の散乱から生じていると思われる。

4. 3. 3 $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Fe}^{3+}$ 膜の光学特性

ゲル膜および500 °Cで熱処理を行った試料の色調の変化を図4.9に示す。ゲル膜は、濃い黄色をしていたが、500 °C以上で熱処理を行った膜は、薄い黄色に変化した。

図4.10に、 Fe^{3+} イオンを含有するゲル膜および500 °Cと1,000 °Cで熱処理を行った膜の室温での吸収スペクトルを示す。ゲル膜の吸収スペクトルは、250 nmと300 nmに吸収ピークが見られる。これらの吸収ピークの帰属は明確ではないが、300 nmの吸収は、 Fe^{3+} イオンの ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ 遷移に基づくものである⁸⁾¹⁷⁾。一方、熱処理を行った膜は、300 nmに強い吸収が見られる。この吸収ピークは、おそらく Fe^{3+} イオンによる電荷移動から生じている。

図4.11に、800 °C、900 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜の蛍光スペクトルを示す。すべての測定は、18 Kで行い、用いた励起波長は286 nmである。900 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜の蛍光スペクトルは、約660 nmにシャープなピークが見られ、その長波長側にブロードなピークを伴っている。対照的に、800 °Cで熱処理を行った膜の蛍光スペクトルは、約710 nmにブロードなピークのみが観察される。これらの蛍光スペクトルは、900 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜では、 Fe^{3+} イオンが秩序相の LiAl_5O_8 に取り込まれていることを示し、800 °Cで熱処理を行った膜では、 Fe^{3+} イオンが無秩序相の LiAl_5O_8 に取り込まれていることを示している⁵⁾⁸⁾¹⁸⁾¹⁹⁾。これらの結果は、X線回折測定の結果とよく一致する。900 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜の蛍光スペクトルで見られる約660 nmのシャープなピークとその長波長側のブロードなピークは、四面体サイトに位置する Fe^{3+} イオンの ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ から ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ への遷移によるゼロフォノ

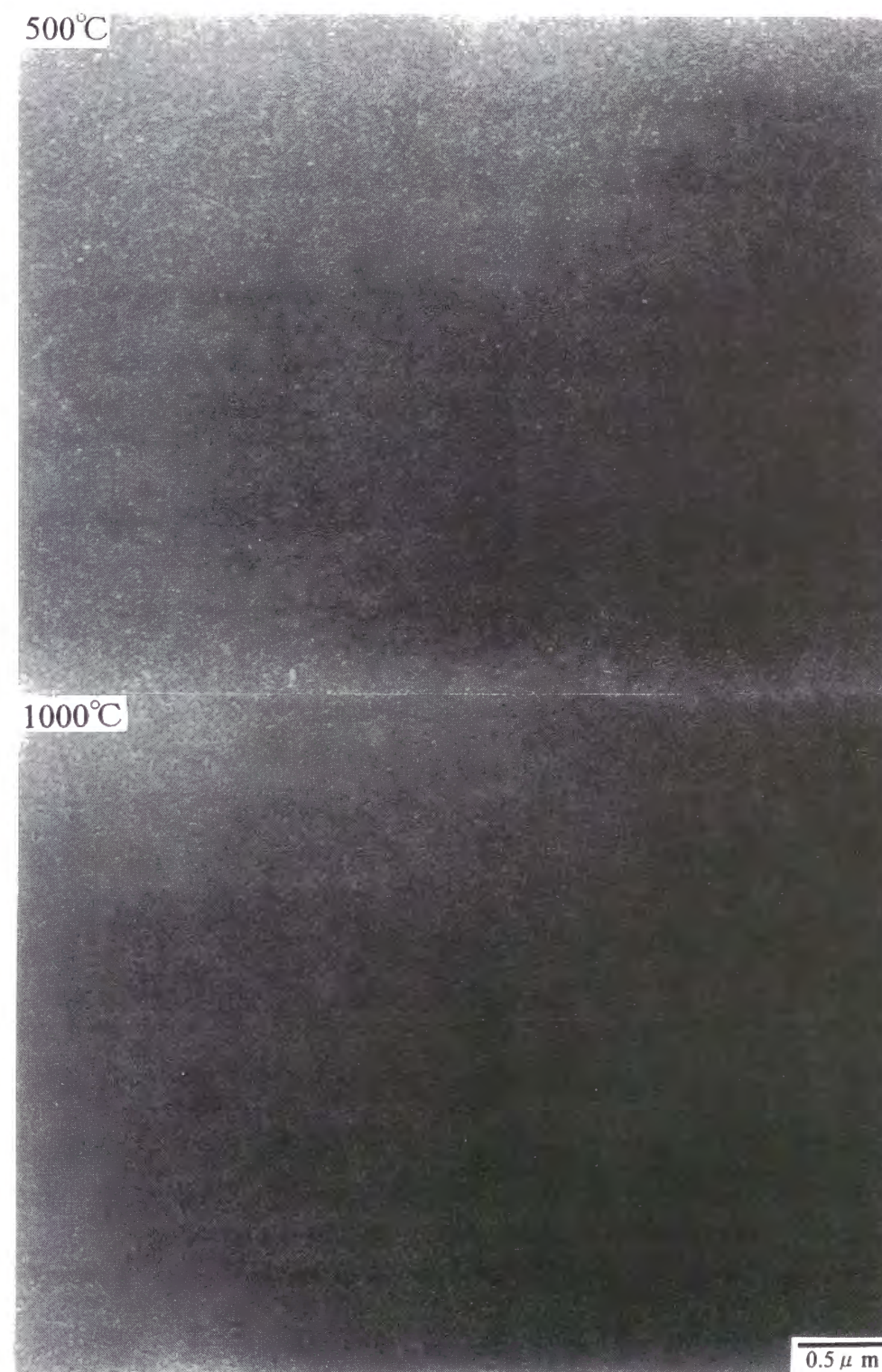


Fig.4.7 SEM images of film samples heat-treated at 500 and 1000°C.

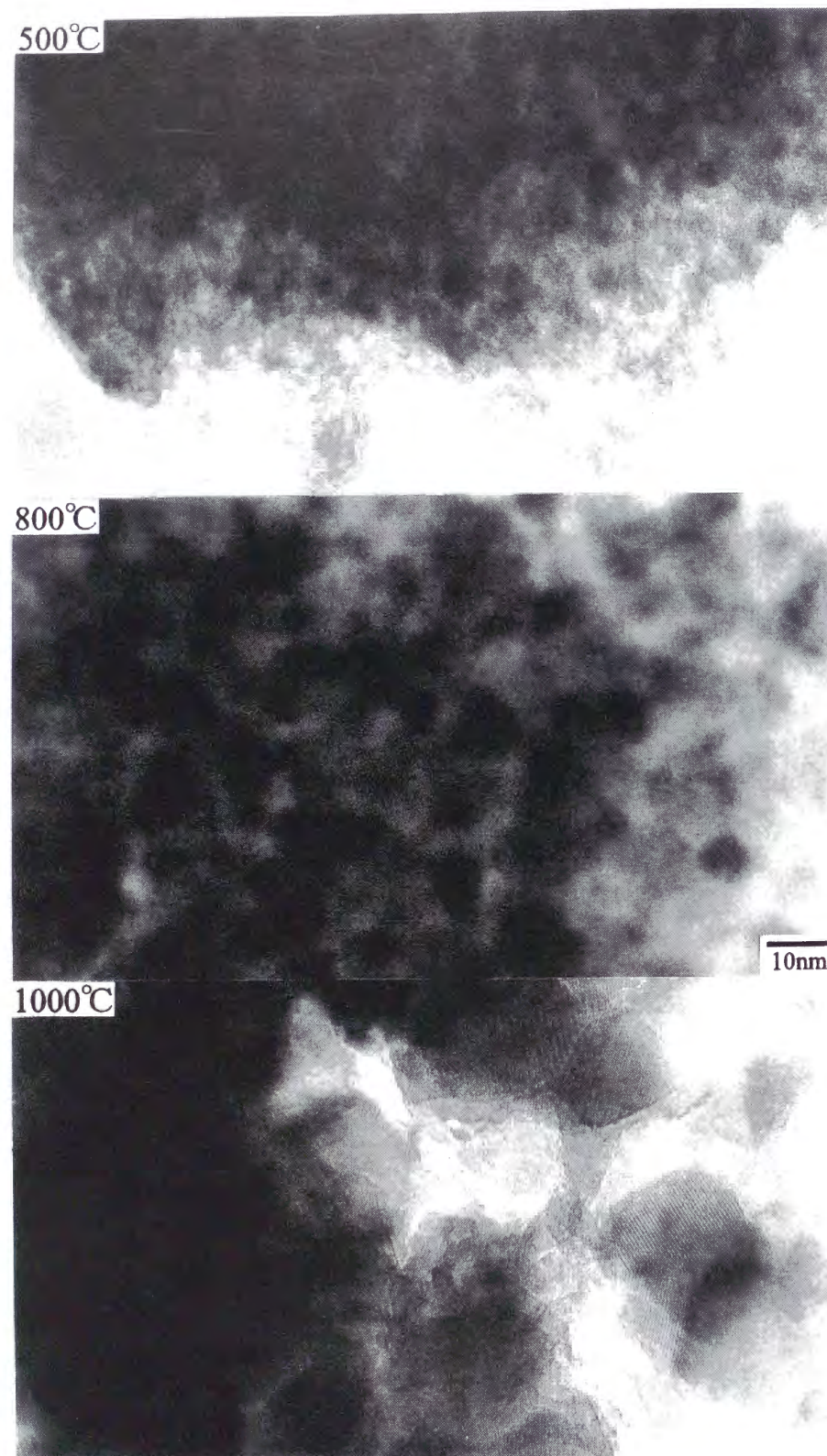


Fig.4.8 TEM images of film samples heat-treated at 500, 800, and 1000°C.

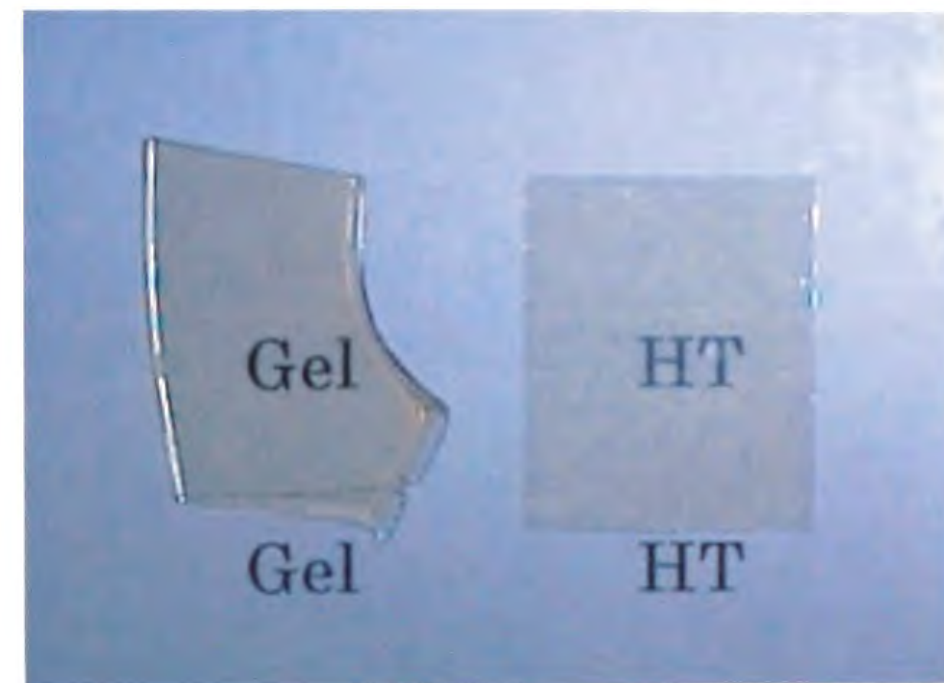


Fig.4.9 Photographs of $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ gel film and heat treated film at 500°C.

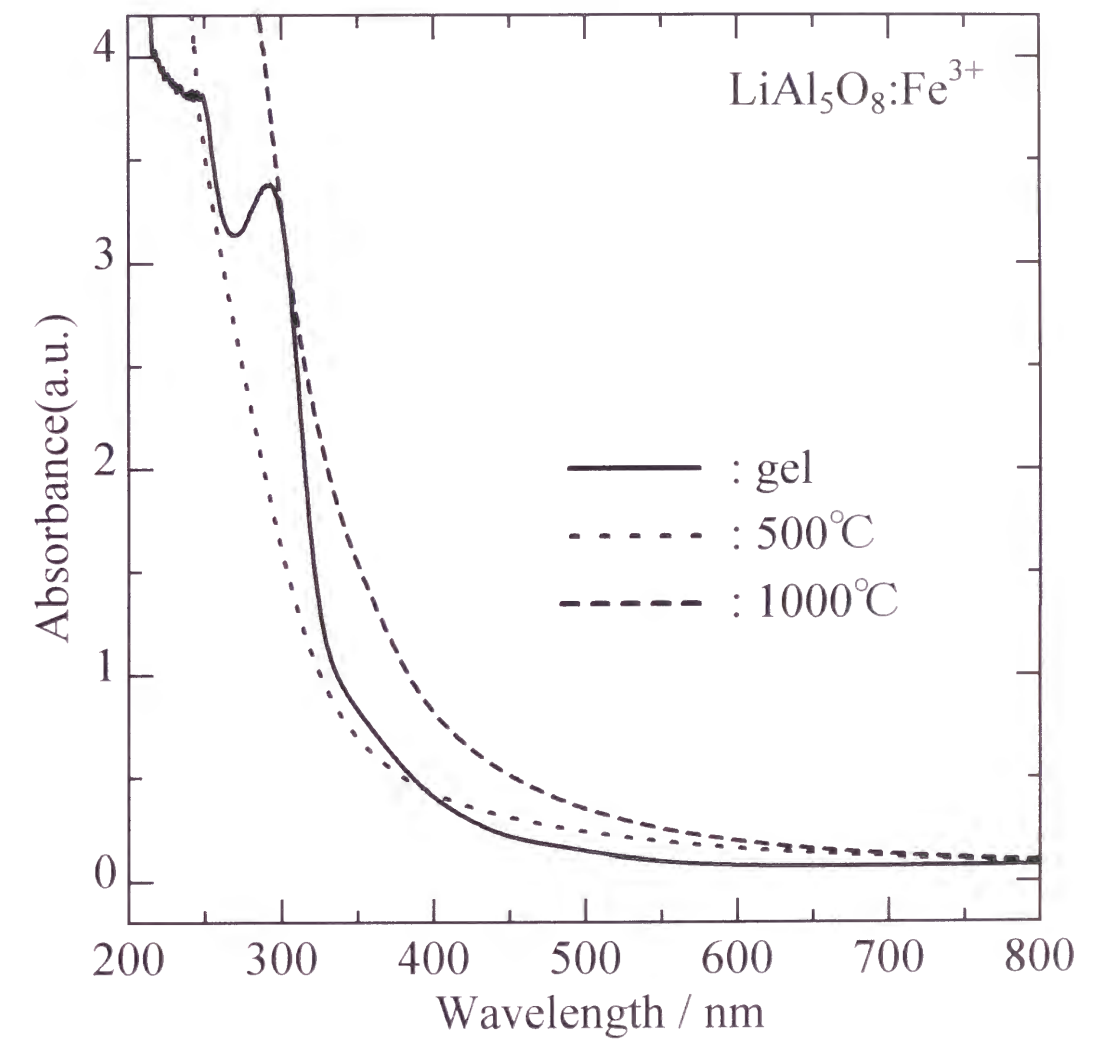


Fig.4.10 Absorption spectra of gel film and film samples heat-treated at 500°C and 1000°C . The measurements were performed at room temperature.

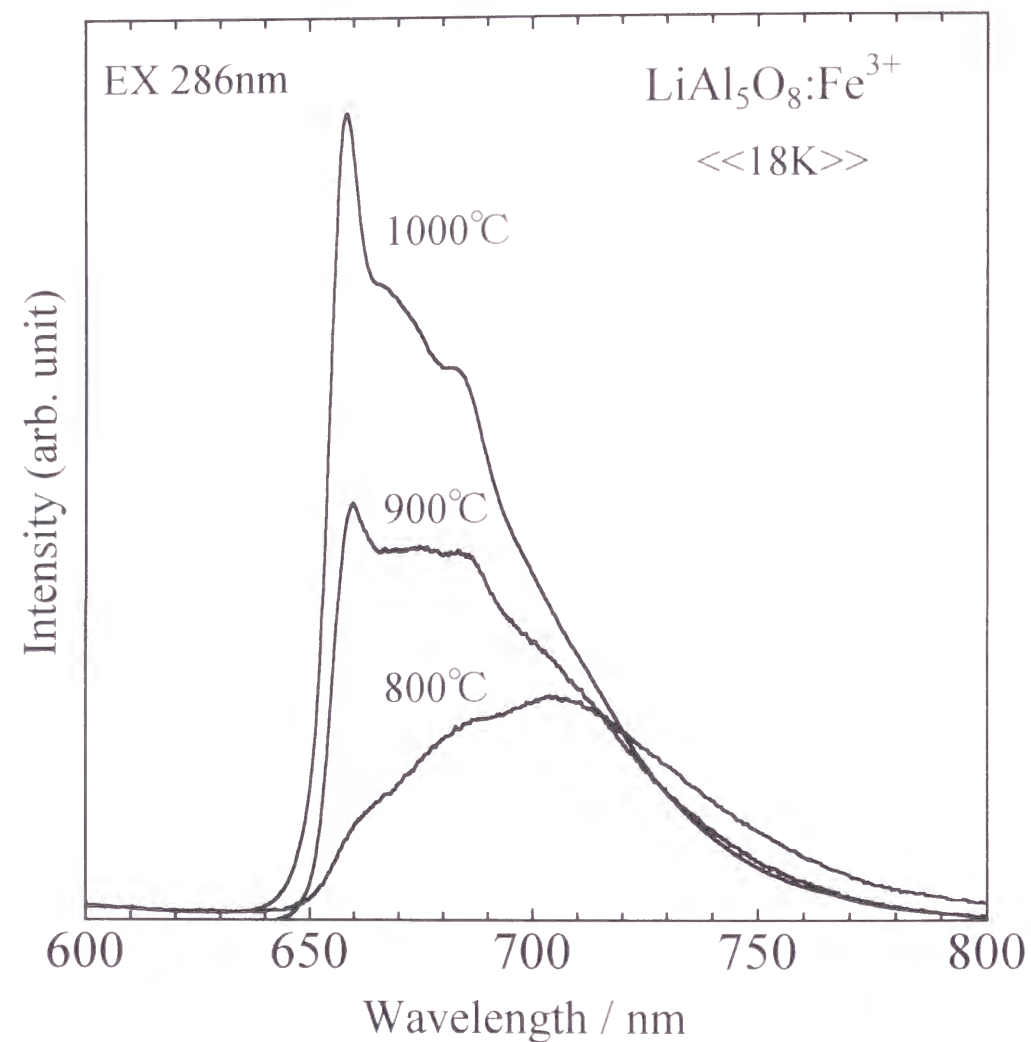


Fig.4.11 Fluorescence spectra of films heat-treated at 800, 900, and 1000°C. The measurements were carried out at 18 K upon excitation of 286 nm.

ン線とフォノン放出過程によるバンドに帰属できる¹¹⁾¹³⁾⁻¹⁵⁾。すなわち、900 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜では、 Fe^{3+} イオンが秩序相の LiAl_5O_8 中の四面体サイトの Al^{3+} と置換していることを示している。一方、無秩序相の LiAl_5O_8 で観察される約710 nmのブロードなピークの起源は、議論の余地がある。PottとMcNicol⁸⁾は、このピークを田辺-菅野ダイアグラムにより励起スペクトルの分析から四面体サイトの Fe^{3+} イオンに帰属している。Melamedら¹⁸⁾は、ESR測定²⁰⁾およびメスバウワー測定²¹⁾で得られた結果を基にして、無秩序相の LiAl_5O_8 の八面体サイトを占めていると主張している。どちらであるかは明らかではないが、800 °Cで熱処理を行った膜の蛍光スペクトルは、 Fe^{3+} イオンが無秩序相の LiAl_5O_8 に取り込まれていることを示している。

900 °Cで熱処理を行った膜のゼロフォノン線の強度は、1,000 °Cで熱処理を行った膜のものよりも小さい。このことは、低温で熱処理を行った膜では、フォノン放出を伴う遷移がより簡単に生じていることを示唆している。この現象は、推測するところ結晶子の大きさに関連している。図4.4に示したように、 LiAl_5O_8 の結晶子の大きさは、800 °Cで熱処理を行った膜では11 nmであり、1,000 °Cで熱処理を行った膜の19 nmよりも小さい。この結晶子の大きさの小さいことが、デバイ温度の低温化につながる²²⁾。それゆえ、デバイ-ワラー因子すなわちフォノン放出を伴う遷移に対するゼロフォノン線の強度比が、900 °Cで熱処理を行った膜では、1,000 °Cで熱処理を行った膜より小さくなっている。

4. 3. 4 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 膜の光学特性

ゲル膜および500 °Cで熱処理を行った試料の色調の変化を図4.12に示す。ゲル膜は、淡い緑色をしていたが、500 °C以上で熱処理を行った膜は、濃い青色に変化した。図4.13に、 Co^{2+} イオンを含有するゲル膜および500 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜の室温での吸収スペクトルを示す。ゲル膜の吸収スペクトルは、520 nmに弱い吸収ピークと635 nmに中くらいの吸収ピークが見られる。これらの吸収ピークは、 Co^{2+} イオンが $\text{Co}(\text{OH})_6^{4+}$ のような八面体サイトを占めていることを表している。一方、500 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜は、540 nm、580 nmおよび625 nmに強い吸収が見られる。これらの吸収ピークの存在は、熱処理を行った膜では、 Co^{2+} イオンが LiAl_5O_8 に取り込まれ四面体サイトの Al^{3+} イオンと置換していることを表している²³⁾。 $^4\text{A}_2$ から $^4\text{T}_1(\text{P})$ への遷移が、可視領域で Co^{2+} イオンにおける唯一の許容遷移であり、図4.13に現れている吸収バンドの起源である²⁴⁾。

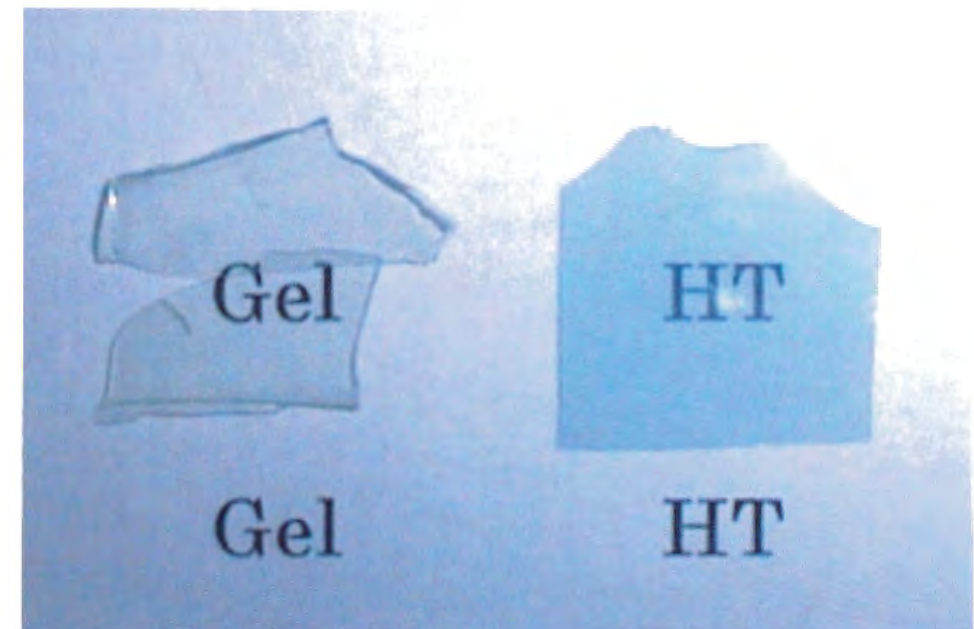


Fig.4.12 Photographs of $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ gel film and heat treated film at 500°C .

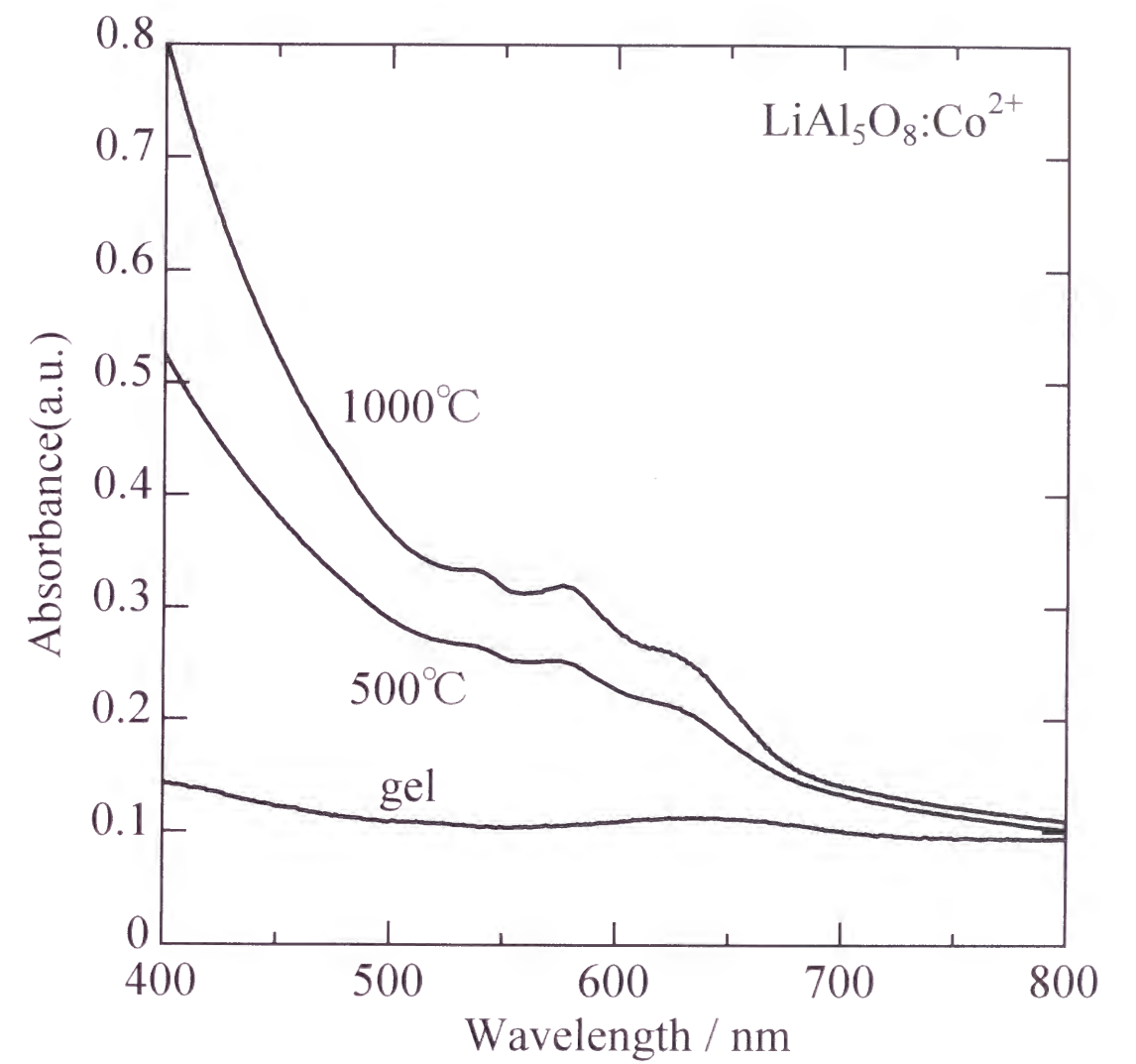


Fig.4.13 Absorption spectra of gel film and film samples heat-treated at 500 and 1000°C. The measurements were performed at room temperature.

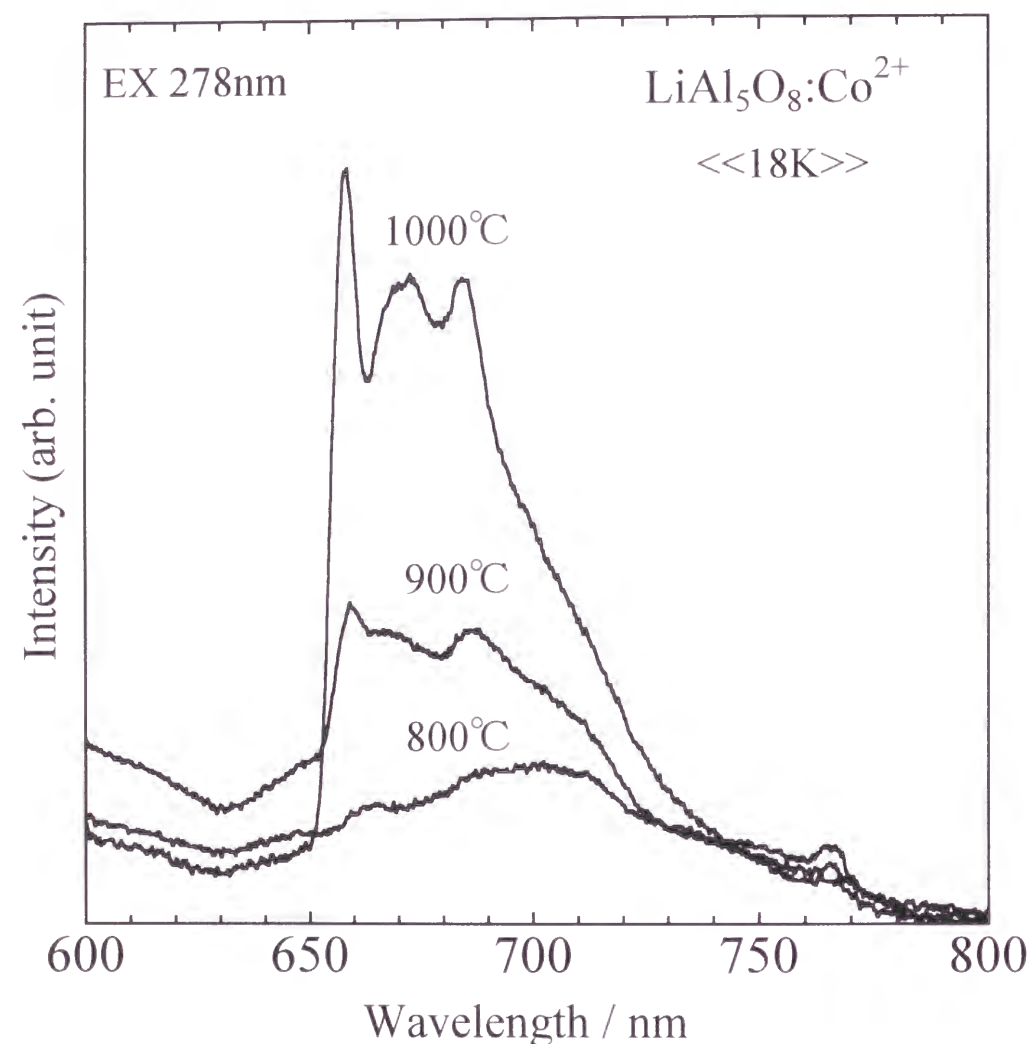


Fig.4.14 Fluorescence spectra of films heat-treated at 800, 900, and 1000 °C. The measurements were carried out at 18 K upon excitation of 278 nm.

図4.14に、800 °C、900 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜の蛍光スペクトルを示す。すべての測定は、18 Kで行い、用いた励起波長は278 nmである。900 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜の蛍光スペクトルは、約658 nmにシャープなピークが見られ、その長波長側にブロードなピークを伴っている。対照的に、800 °Cで熱処理を行った膜の蛍光スペクトルは、約700 nmにブロードなピークのみが観察される。これらの蛍光スペクトルは、900 °Cおよび1,000 °Cで熱処理を行った膜では、 Co^{2+} イオンが秩序相の LiAl_5O_8 に取り込まれていることを示し、800 °Cで熱処理を行った膜では、 Co^{2+} イオンが無秩序相の LiAl_5O_8 に取り込まれていることを示している。これらの結果は、X線回折測定の結果とよく一致する。四面体サイトの Co^{2+} イオンのエネルギー準位は、結晶場パラメータとラカーパラメータの強さによって変化する。結晶場パラメータが小さい値の場合は、 ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ 準位が最低の励起準位になり、 ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ 準位と ${}^2\text{E}$ 準位は、結晶場パラメータのある値で交差するのでそれ以上の値では ${}^2\text{E}$ 準位が最低の励起準位となる²⁵⁾。低温では、 ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ 準位と ${}^2\text{E}$ 準位のどちらかのより低い準位からの蛍光が期待できる。 ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ から ${}^4\text{A}_2$ への遷移は、スピン許容遷移であり、一方、 ${}^2\text{E}$ から ${}^4\text{A}_2$ への遷移は、スピン禁制遷移である²⁵⁾。スピン許容遷移の残光時間は、50 μs 以下であり、一方、スピン禁制遷移の残光時間は、50 ms以下である²⁵⁾。Fergusonら²⁶⁾は、単結晶の $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ の場合は、 ${}^2\text{E}$ 準位が ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ 準位よりも低エネルギー側となり ${}^2\text{E}$ 準位からの蛍光が636 nmに現れると報告している。結晶化ガラス中の $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ の場合は、4 Kでの636 nmの蛍光寿命は、約2.4 μs である¹¹⁾。一方、Doneganら²⁴⁾は、単結晶の $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ の場合、659 nmの蛍光は ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ から ${}^4\text{A}_2$ への遷移によるものであり、その残光時間は、4.2 Kで約200 nsであると報告している。この短い残光時間と強い吸収は、 ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ が ${}^2\text{E}$ よりも低エネルギー側に位置していることを示している²⁴⁾。Macfarlaneら⁴⁾は、また、単結晶の $\text{LiGa}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ の場合、 ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ から ${}^4\text{A}_2$ への遷移による660 nmの蛍光の残光時間は1.6 Kで1.5 μs であると報告している。1,000 °Cで熱処理を行った膜を、18 Kで656 nmの励起波長での658 nmの蛍光の残光時間を測定すると940 nsであった。ピーク位置および短い残光時間から判断すると、658 nmのシャープなピークは、四面体サイトを占める Co^{2+} イオンの ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ から ${}^4\text{A}_2$ への遷移によるものであると推測される。

4. 4 結 言

ゾル・ゲル法を用いて透光性の $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 膜および $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 膜を作製し、作製における熱処理温度と結晶構造との関係および可視吸収スペクトルならびに蛍光スペク

トルとの関係について検討した結果、次の事柄が明らかになった。

- (1)得られたゲルを500 °Cから900 °Cで熱処理することにより透光性 LiAl_5O_8 膜が得られた。
- (2)得られた膜は、(110)優先配向した LiAl_5O_8 膜であり、その結晶構造は、800 °C以下では無秩序相の LiAl_5O_8 であり、900 °C以上では秩序相の LiAl_5O_8 に変化した。
- (3) LiAl_5O_8 の結晶子の大きさは、500 °Cから1,000 °Cと熱処理温度が増加するに伴い3 nmから19 nmへと増加した。
- (4)秩序相 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ では、 Fe^{3+} イオンは、四面体サイトの Al^{3+} イオンと置換しており、蛍光スペクトルには、約660 nmに長波長側にブロードなピークを伴うゼロフォノン線が観察された。これらのピークは、四面体サイトの Fe^{3+} イオンの ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ から ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ への遷移によるものと帰属された。
- (5)秩序相 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ では、 Co^{2+} イオンは、四面体サイトの Al^{3+} イオンと置換しており、蛍光スペクトルには、約658 nmに長波長側にブロードなピークを伴うゼロフォノン線が観察された。これらのピークは、四面体サイトの Co^{2+} イオンの ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ から ${}^4\text{A}_2$ への遷移によるものと帰属された。
- (6)900 °Cで熱処理を行った秩序相 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Fe}^{3+}$ 膜および秩序相 $\text{LiAl}_5\text{O}_8:\text{Co}^{2+}$ 膜のゼロフォノン線の強度は、いずれも1,000 °Cで熱処理を行った膜のものよりも小さい。この現象は、結晶子の大きさの小さいことが、デバイ温度の低温化につながり、それゆえ、デバイ-ワラー因子すなわちフォノン放出を伴う遷移に対するゼロフォノン線の強度比が、900 °Cで熱処理を行った膜では、1,000 °Cで熱処理を行った膜より小さくなったと考えられた。

参考文献

- 1) W. Lenth and R. M. Moerner, *Opt. Commun.*, **58**, 249 (1986).
- 2) R. M. Macfarlane, *J. Lumin.*, **38**, 20 (1987).
- 3) R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, and A. Winnacker, *Phys. Rev. B*, **33**, 4207 (1986).
- 4) R. M. Macfarlane and J. -C. Vial, *Phys. Rev. B*, **34**, 1 (1986).
- 5) J. M. Neto, T. Abritta, F. de S. Barros, and N. T. Melamed, *J. Lumin.*, **22**, 109 (1981).
- 6) T. Abritta, N. T. Melamed, J. M. Neto, and F. de S. Barros, *J. Lumin.*, **18/19**, 179 (1979).
- 7) R. K. Datta and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 388 (1963).

- 8) G. T. Pot and B. D. McNicol, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5246 (1972).
- 9) G. T. Pot and B. D. McNicol, *J. Solid State Chem.*, **7**, 132 (1973).
- 10) 石原嗣生、田中勝久、平尾一之、曾我直弘、材料、**42**, 484 (1993).
- 11) K. Tanaka, T. Mukai, T. Ishihara, K. Hirao, and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2839 (1993).
- 12) T. Ishihara, K. Tanaka, K. Hirao, and N. Soga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 994 (1994).
- 13) C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Schunk, and C. S. Ashley, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 862 (1991).
- 14) B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 286 (1975).
- 15) B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 289 (1975).
- 16) B. E. Yoldas and D. P. Partlow, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 640 (1980).
- 17) T. Bates, "Ligand field theory and absorption spectra of transition-metal ions in glasses", Modern Aspect of the Vitreous State, ed. by J. D. Mackenzie, Vol.2, pp.5246-5254, (1972).
- 18) N. T. Melamed, J. M. Neto, T. Abritta, and F. de S. Barros, *J. Lumin.*, **24/25**, 249 (1981).
- 19) T. Abritta and F. de S. Barros, *J. Lumin.*, **40/41**, 187 (1988).
- 20) V. J. Folen, *J. Appl. Phys.*, **33**, 1084 (1962).
- 21) P. J. Viccaro, F. de S. Barros, and W. T. Oosterhuis, *Phys. Rev. B*, **5**, 4257 (1972).
- 22) Y. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kainuma, and K. Kimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **38**, 899 (1975).
- 23) D. L. Wood and J. P. Remeika, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3595 (1967).
- 24) J. F. Donegan, F. J. Bergin, G. F. Imbusch, and J. P. Remeika, *J. Lumin.*, **31/32**, 278 (1984).
- 25) 蛍光体同学会編, "蛍光体ハンドブック", オーム社(1987), II編, 第2章.
- 26) J. Ferguson, D. L. Wood, and L. G. van Uitert, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2904 (1969).

第5章 Sm²⁺含有アルミノケイ酸塩系結晶およびガラスの作製と蛍光特性

5.1 緒言

Ce³⁺イオンおよびEu²⁺イオンを付活した蛍光体は、一般に発光効率が高く、5d-4f遷移による幅広い発光を示す。その発光色は、母体に強く依存し近紫外部から近赤外部まで多彩な発光を示す¹⁾。Ce³⁺イオンの発光波長の母体依存性は、Ce³⁺イオンの5d準位の結晶場による分裂に起因するものであり、発光準位の寿命は、10⁻⁸~10⁻⁷秒で希土類イオン中で最も短い。5d-4f遷移がパリティ許容であり、また、5d¹状態と4f状態がともにスピン二重項状態であるため、スピン許容でもあるので、発光準位の寿命が非常に短い¹⁾。Eu²⁺イオンの電子配置は4f⁷でGd³⁺イオンと等しいが、4f最低励起準位は28,000 cm⁻¹と他の希土類イオンと比較して高く、多くの母体中では、4f⁶5d¹準位の方が低エネルギー側になるので、5d-4f遷移による幅広い発光を示す。発光色は母体に強く依存し、(Sr,Mg)₂P₂O₇:Eu²⁺は近紫外、BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu²⁺は青色、CaS:Eu²⁺は赤色と多彩な発光色を示し、その発光準位の寿命は~10⁻⁵秒と許容遷移にしては長い。4f⁶5d¹状態にはスピン六重項と八重項があり、4f⁷の基底状態(⁸S)は八重項であるので、4f⁶5d¹→4f⁷遷移にスピン禁制の性格が混ざるため発光準位の寿命が少し長くなると考えられている¹⁾。

Ce³⁺イオンおよびEu²⁺イオンの5d-4f遷移を利用した蛍光体は検討されてきたが、2価の希土類イオン（主にEu²⁺、Yb²⁺およびSm²⁺）の4f-4f遷移を利用した蛍光体についての報告は少ない。希土類イオンの4f-4f遷移は、本来、禁制遷移であるので遷移強度は約10⁻⁶と非常に小さい。また、多くの材料中で、2価の希土類イオンの5d軌道は4f軌道の励起状態よりも低エネルギー側になるので、5d-4f遷移が容易に観察される。この遷移は許容遷移であるので遷移強度は10⁻³と非常に強く、2価の希土類イオンを含む材料は5d-4f遷移を利用した蛍光体として検討されてきた²⁾。Sm³⁺イオンは、Eu³⁺イオンおよびYb³⁺イオンと比較して、電荷移動状態のエネルギーが一番高く、2価の状態になりにくいので、Sm²⁺イオンを含有する蛍光体として、アルカリ土類ハロゲン化物およびアルカリ土類硫化物などの系が報告されているにすぎず^{3,4)}、酸化物系では、Sm³⁺イオンの状態が非常に安定でSm²⁺イオンには還元されにくいためほとんど検討されていない。Sm²⁺イオンは、Eu³⁺イオンと同じ4f⁶電子配置をとるが、4f⁶5d状態のエネルギーはEu³⁺イオンと比較して非常に低く、その結果、Sm²⁺イオンが置換する陽イオンの大きさにより、Sm²⁺イオンの発光の始準位が異なる。CaF₂:Sm²⁺およびBaF₂:Sm²⁺のエネルギー準位図を図5.1に示す。例えば、母体がCaF₂の場合は、Sm²⁺イオンの4f⁶5d準位が4f⁶励起準位よりも低エネルギー側になり⁵⁾、5d-4f遷移による幅広い発光を示し、それに対して、SrF₂およびBaF₂

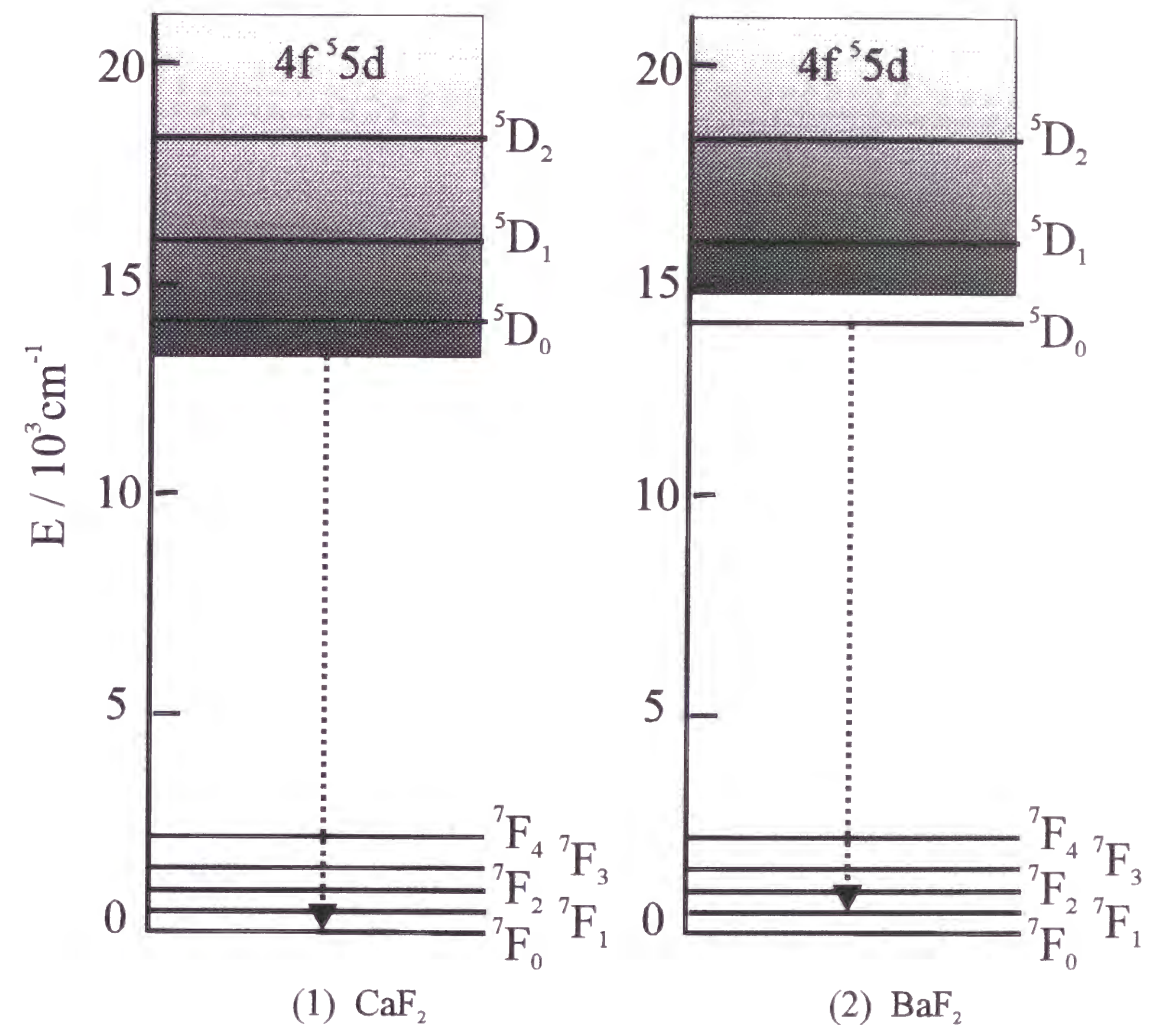


Fig.5.1 Energy-level diagrams of (1) CaF₂:Sm²⁺ and (2) BaF₂:Sm²⁺.

の場合は、 $4f^6$ 準位の方が低エネルギー側であるので、 $4f^6$ 準位の 5D_0 - 7F_1 遷移による発光を示す⁶⁾⁷⁾。

Sm^{2+} イオンの $4f$ - $4f$ 遷移は、遷移に関係する $4f$ 電子が外側にある $5s^25p^6$ 電子によって遮蔽されているために周りとの結合が弱く、ゼロフォノン線の幅が狭い、すなわち、均一幅が狭いことを利用して Sm^{2+} イオンを含有する結晶における室温でのPHBの研究が盛んに行われている。 Sm^{2+} イオンの $4f$ - $4f$ 遷移による吸収スペクトルに、線幅の狭いレーザー光を照射するとレーザー波長に相当する配位子場エネルギーを持つ Sm^{2+} イオンが選択的に励起され、 Sm^{2+} イオンが Sm^{3+} イオンへの光化学反応を起こし吸収スペクトルにホールが形成される。ホールの形成を室温で行うためには、室温での均一幅が配位子場のばらつきを反映する不均一幅よりも狭いことが必要である。均一幅は温度の上昇により広がるが、不均一幅はほとんど変化しない。そこで、混晶化を行って母体結晶中の配位子場のばらつきを大きくしピークの不均一幅を広げる試みがなされてきた。混晶化を行っても均一幅は、ほとんど変わらない。その結果、 $SrFCl_{0.5}Br_{0.5}:Sm^{2+}$ 結晶⁸⁾⁹⁾では室温でのPHBが可能となった。混晶化によって不均一幅を広げる試みは、 $M_yM'_{1-y}FCl_{0.5}Br_{0.5}:Sm^{2+}$ ($M, M' = Ca, Sr, Ba$) のアルカリ土類金属の混晶結晶で続けられ、 $Sr_{0.5}Ba_{0.5}FCl_{0.5}Br_{0.5}:Sm^{2+}$ 結晶¹⁰⁾では 40 cm^{-1} もの不均一幅が得られている。これに対して、近年、ガラスの不均一構造に起因する配位子場の多様性により不均一幅を広げる方法が注目されている。現在までに、 Sm^{2+} イオンを含有するHf-Ba-La-Al-Na-F系およびAl-Hf-F系のフッ化物ガラス¹¹⁾¹²⁾、 $R_2O-Al_2O_3-B_2O_3$ 系(R :アルカリ金属)、 $RO-B_2O_3$ 系(R :アルカリ土類金属)のホウ酸塩ガラス¹³⁾⁻¹⁵⁾および $Al_2O_3-SiO_2$ 系のケイ酸塩ガラス¹⁶⁾において、室温でのホールの形成が報告されている。

実用を考えるうえで、化学的安定性からするとアルミノケイ酸塩系結晶およびガラスがふさわしいと思われる。アルカリ土類イオンは、 Sm^{2+} イオンと価数が同じでありイオン半径も大きいので、アルミノケイ酸塩系結晶としては、 Sm^{2+} イオンのサイトとしてアルカリ土類イオンを含むアルカリ土類アルミノケイ酸塩結晶が適当であると考えられる。しかしながら、アルミノケイ酸塩系結晶中の Sm^{2+} イオンに対するアルカリ土類イオンの種類の配位子場への影響は検討されていない。一方、アルミノケイ酸塩系ガラスは、 Sm^{2+} イオンのクラスター化を抑制でき、さらに、光学特性の向上が期待できる。例えば、Okumuraら¹⁷⁾は、ゾル・ゲル法を用いて作製した Sm^{3+} イオンを含有するケイ酸塩系ガラスの蛍光スペクトルにAlの添加が与える影響について検討し、 Sm^{3+} イオン濃度の約10倍のAlを添加すると蛍光強度は約一桁増加することを見いだした。彼らは、 $Sm\ L_{III}$ の

EXAFS測定を行いSmの第二近接原子はAlであることを見だし、ドーピングしたAlがSm-O-Al結合を形成し、 Sm^{3+} イオンのクラスター化を抑制していると結論している。角田ら¹⁸⁾は、ゾル・ゲル法を用いて作製した Sm^{3+} イオンを含有するケイ酸塩系ガラスの水素還元による蛍光スペクトルの変化について検討し、 SiO_2 のみを母体とするときには、水素気流中 $950\text{ }^\circ\text{C}$ で還元処理を行っても Sm^{2+} イオンによる発光ピークは見られないが、 Sm^{3+} イオン濃度の約10倍のAlをドーピングした試料は、水素気流中 $600\text{ }^\circ\text{C}$ で還元処理を行うことにより Sm^{3+} イオンの一部が Sm^{2+} に還元されることを報告している。彼ら¹⁸⁾は、 $1,050\text{ }^\circ\text{C}$ での焼成と $950\text{ }^\circ\text{C}$ での還元を繰り返し、その発光強度の変化を測定し、 Sm^{2+} イオンとなる Sm^{3+} イオンは、Si-O-Al骨格中に Sm_2O_3 クラスターとして存在していると推測している。また、Choら¹⁴⁾は、強い還元雰囲気中で作製した Sm^{2+} イオンドーピングホウ酸塩ガラスにAlをドーピングし、ホールバーニングにおけるホール幅へのAl添加の影響を検討した。 $85B_2O_3 \cdot 15Na_2O \cdot 1Sm_2O_3$ 組成のガラスの室温でのホール幅は、約 9 cm^{-1} であるが、Alをドーピングした $85B_2O_3 \cdot 10Al_2O_3 \cdot 5Na_2O \cdot 1Sm_2O_3$ 組成のガラスのホール幅は、約 2 cm^{-1} と大幅に狭くなった。この変化は、 Sm^{2+} イオンの周りに存在する非架橋酸素を AlO_4 四面体が吸収し Sm^{2+} イオンの周りの局所構造を強化したことによりホール幅が狭まったと結論している。このようにAlの添加は、ケイ酸塩系ガラス中の Sm^{2+} の化学的状態や光学的性質に興味深い変化をもたらしている。しかしながら、ケイ酸塩系ガラスへの Al^{3+} イオンの添加が配位子場に与える影響については詳細に検討されていない。

本章では、 Sm^{2+} イオンを含有するアルミノケイ酸塩系結晶としては、天然の鉱物としてよく知られており、高融点を有するアルカリ土類長石、 $RA_2Si_2O_8$ ($R = Ba, Sr, Ca$)を選んだ。アルカリ土類長石のアルカリ土類イオンの違いによる Sm^{3+} イオンの Sm^{2+} イオンへの還元性および Sm^{2+} イオンの $4f$ - $4f$ 遷移の発光スペクトルに与える影響について検討を行った。また、 Sm^{2+} イオンを含有するアルミノケイ酸塩系ガラスは、通常の熔融法では作製が困難であるので、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて作製を行った。ケイ酸塩系ガラスを作製する時にAl化合物を添加し、これが Sm^{2+} イオンの $4f$ - $4f$ 遷移による発光特性に与える影響について検討した。

5. 2 実 験

5. 2. 1 Sm^{2+} 含有アルカリ土類長石の作製

Sm^{2+} 含有アルカリ土類長石の作製は、三徳金属工業製、純度99.9 %の Sm_2O_3 粉末および高純度化学研究所製、純度99.99 %の $CaCO_3$ 粉末、純度99.9 %の $SrCO_3$ 粉末、純度99.95 %

の BaCO_3 粉末、純度99.99 %の Al_2O_3 (2~3 μm) 粉末および純度99.9 %の SiO_2 (250 μm 以下) 粉末の各種酸化物粉末を用いて行った。 $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Sm}_{0.05}$ 、 $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Sm}_{0.05}$ および $\text{Ca}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{:Sm}_{0.05}$ の組成になるように秤量し、十分に混合を行った。混合粉末をニッカト製アルミナるつぼ (SSA-S) に入れ、さらにそのアルミナるつぼを和光純薬工業製、顆粒状活性炭素で満たした一回り大きいもう一つのニッカト製アルミナるつぼ (SSA-S) に入れフタをした。二重るつぼとし、高温で加熱することにより弱還元雰囲気を作製した。混合粉末は、電気炉中1,200 $^{\circ}\text{C}$ から1,800 $^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱し、その後、室温まで電気炉内で徐冷した。

5. 2. 2 スパッタ法による Sm^{2+} 含有アルミノケイ酸塩系ガラスの作製

図5.2に Sm^{2+} 含有アルミノケイ酸塩系ガラスの作製に用いた高周波マグネトロンスパッタリング装置図およびTable 5.1 に作製条件を示す。 Sm^{2+} 含有アルミノケイ酸塩系ガラスの作製は、直径7.62 cm (3 インチ) で厚さ5 mmの高純度化学研究所製、純度99.99 %の SiO_2 円盤上にプレスしたAl化合物 (Al_2O_3 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ および AlPO_4) のペレット (20 mm ϕ 、厚さ1 mm) を乗せ、さらにその上に10 mm ϕ で厚さ1 mmの Sm_2O_3 ペレットあるいはそれを1/2、1/4、1/8、1/16および1/32の大きさに切断したペレットを乗せたものをターゲットとして用いた。 Al_2O_3 のペレットは、高純度化学研究所製、純度99.99 %の Al_2O_3 (2~3 μm) 粉末を圧粉成型機を用いて圧力200 kg/cm^2 でプレス成形して作製した。 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ のペレットは、高純度化学研究所製、純度99.95 %の BaCO_3 粉末および純度99.99 %の Al_2O_3 (2~3 μm) 粉末を用い、所定の組成になるように秤量後、十分に混合を行い白金るつぼに入れ、電気炉中1,500 $^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱して得られた $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 粉末をアルミナ乳鉢で十分に粉砕し、同様にプレス成形して作製した。 AlPO_4 のペレットは、高純度化学研究所製、純度99.9 %の $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ および和光純薬工業製、特級 H_3PO_4 を用いて作製した AlPO_4 粉末を同様にプレス成形して作製した。 AlPO_4 粉末は、5倍量の H_3PO_4 に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を加えて溶解後、和光純薬工業製、特級 NH_4OH (25~28 % NH_3 含有)を加えて沈殿を析出させ、ろ過後、電気炉中1,000 $^{\circ}\text{C}$ で2時間仮焼して得た。得られた AlPO_4 粉末をアルミナ乳鉢で十分に粉砕し、同様にプレス成形して作製した。 Sm_2O_3 のペレットは、三徳金属工業製、純度99.9 %の Sm_2O_3 粉末を用い同様にプレス成形して作製した。また、比較のために、Al化合物を含まないものもターゲットとして用いた。日電アネルバ製高周波マグネトロンスパッタリング装置 (SPF210HF) を用い、0.7 PaのArガス雰囲気中、RF出力500 Wで2時間成膜し、約20 μm の厚さの膜を作製した。

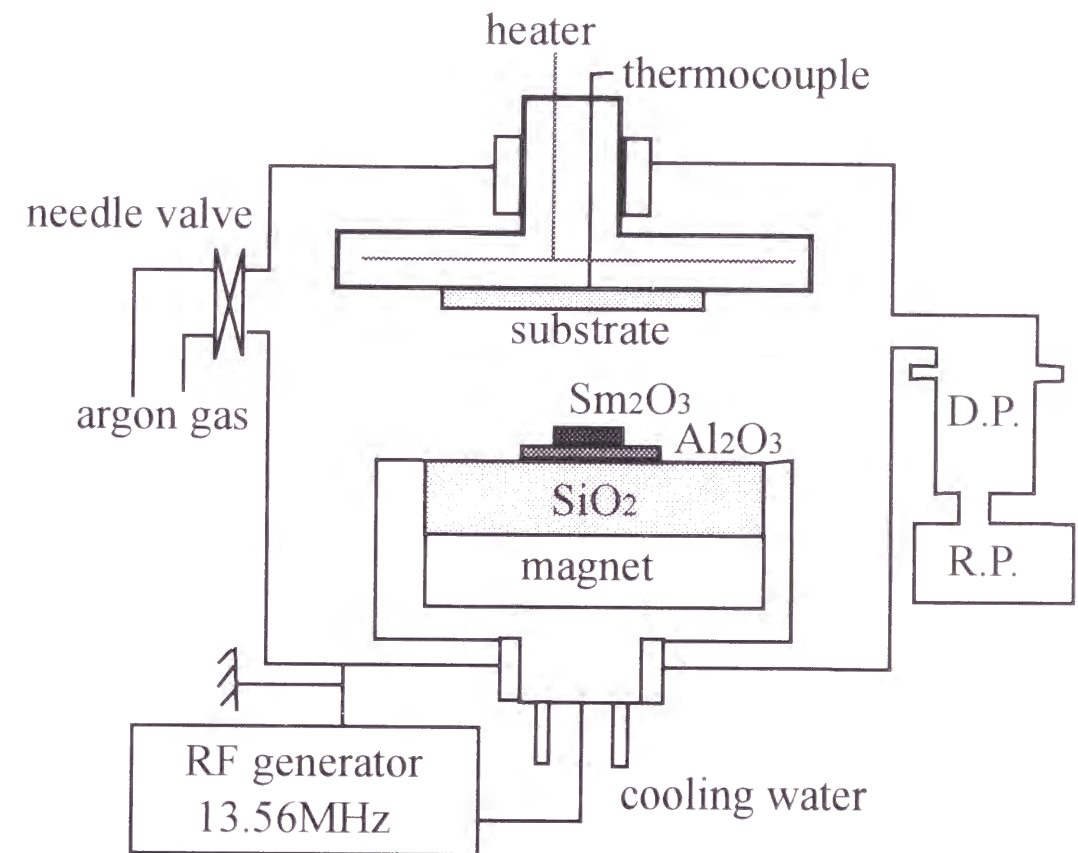


Fig.5.2 Schematic diagram of the RF magnetron sputtering apparatus

Table 5.1 Deposition conditions.

Target	4N SiO ₂	3inch Φ x 5 T disk
	4N Al ₂ O ₃	20 Φ x 1 T disk
	BaAl ₁₂ O ₁₉	20 Φ x 1 T disk
	AlPO ₄	20 Φ x 1 T disk
	3N Sm ₂ O ₃	10 Φ x 1 T disk (1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16)
Sputtering	gas	argon gas
	pressure	0.7Pa
	time	2h
RF power		500W
Substrate	material	SiO ₂ galss
	temperature	473K

Table 5.2 Chemical composition of glass films

Co-doped compound	Composition / mol%				
	SmO _{1.5}	AlO _{1.5}	SiO ₂	BaO	PO _{2.5}
Non	0.04		99.96		
	0.06		99.94		
	0.32		99.68		
	0.43		99.57		
	0.92		99.08		
Al ₂ O ₃	0.06	9.29	90.65		
	0.07	7.69	92.24		
	0.25	4.87	94.88		
	0.46	3.84	95.70		
	0.76	3.06	96.18		
BaAl ₁₂ O ₁₉	0.03	11.46	87.76	0.77	
	0.09	12.03	87.03	0.85	
	0.31	10.25	88.73	0.71	
	0.46	10.35	88.46	0.73	
	0.59	9.39	89.37	0.65	
AlPO ₄	0.04	10.92	86.53		2.51
	0.09	7.35	90.93		1.63
	0.22	6.19	92.33		1.26
	1.08	5.52	92.49		0.91
	1.67	2.59	95.15		0.59

基板としては、200 °Cに加熱したSiO₂ガラスを用いた。また、得られたガラスを一端封じの石英ガラス管に入れ、100 ml/mのArガス気流下、電気炉中1,000 °Cで1 時間熱処理を行った。

5. 2. 3 評 価

得られた試料の結晶相の同定は、理学電機製回転対陰極式 X 線回折装置(RAD-RC)を用い、電圧 40 kV、電流 200 mA で CuK_α線（グラフアイトモノクロメータを使用）によって行った。

得られた結晶およびガラスの蛍光スペクトルは、日立製蛍光光度計F3010を用いて室温およびヘリウム循環装置付きの冷凍機を用いて18 Kに冷却した状態で測定を行った。

得られたガラス中のSm₂O₃、Al₂O₃、BaO、およびP₂O₅の濃度は、理学製蛍光X線分析装置F3080を用いて測定を行った。作製したガラス薄膜の組成をTable 5.2 に示す。

5. 3 結果および考察

5. 3. 1 Sm²⁺含有アルカリ土類長石の結晶構造

アルカリ土類イオンの種類による得られた試料の色調の変化を図5.3に示す。アルカリ土類イオンがBa²⁺イオンの場合は、オレンジ色を示し、Sr²⁺イオンの場合は、赤色を示し、Ca²⁺イオンの場合は、紫色を示し、それぞれ色調が異なった。

図5.4に、アルカリ土類イオンがBa²⁺イオンの場合の作製温度によるX線回折図形の変化を示す。1,200 °Cで作製した試料では、一部未反応のAl₂O₃およびSiO₂、さらには、反応中間体のBaAl₂O₄およびBaSi₂O₅が見られるが、1,400 °C以上で作製した試料は、図中の指数で表される六方晶系のBaAl₂Si₂O₈のみが生成している。1,600 °Cで作製した試料と1,800 °Cで作製した試料の回折線の強度比が大きく異なっている。BaAl₂Si₂O₈の融点は1,740 °Cであるので¹⁹⁾、1,800 °Cで作製した試料は、一度溶融した後、冷却時に析出してきたものである。析出した六方晶系のBaAl₂Si₂O₈は、雲母の様に劈開性を有しており、微粉碎した粉末も配向しやすいので、粉末X線回折用ホルダーに充填時に配向し、(00l)面の回折線が強く現れていると思われる。

図5.5に、アルカリ土類イオンがSr²⁺イオンの場合の作製温度によるX線回折図形の変化を示す。1,200 °Cで作製した試料では、一部未反応のAl₂O₃および反応中間体のSr₂Al₂SiO₇が見られるが、1,400 °C以上で作製した試料では図中の指数で表される三斜晶系のSrAl₂Si₂O₈のみが生成している。さらに、1,800 °Cで作製した試料は、図中の指

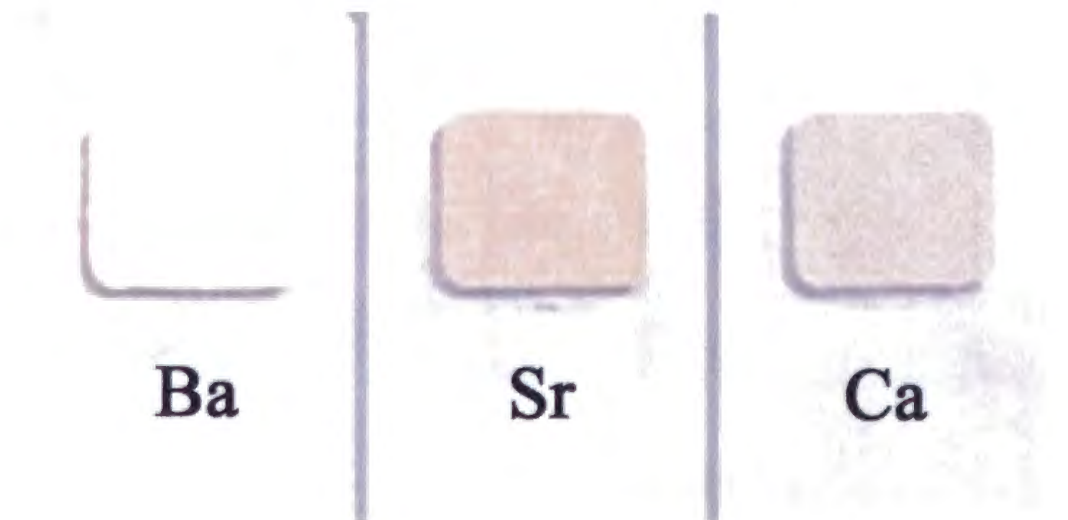


Fig.5.3 Photographs of R_{0.95}Al₂Si₂O₈:Sm_{0.05} (R=Ba, Sr, Ca) prepared at 1700°C under a reducing atmosphere.

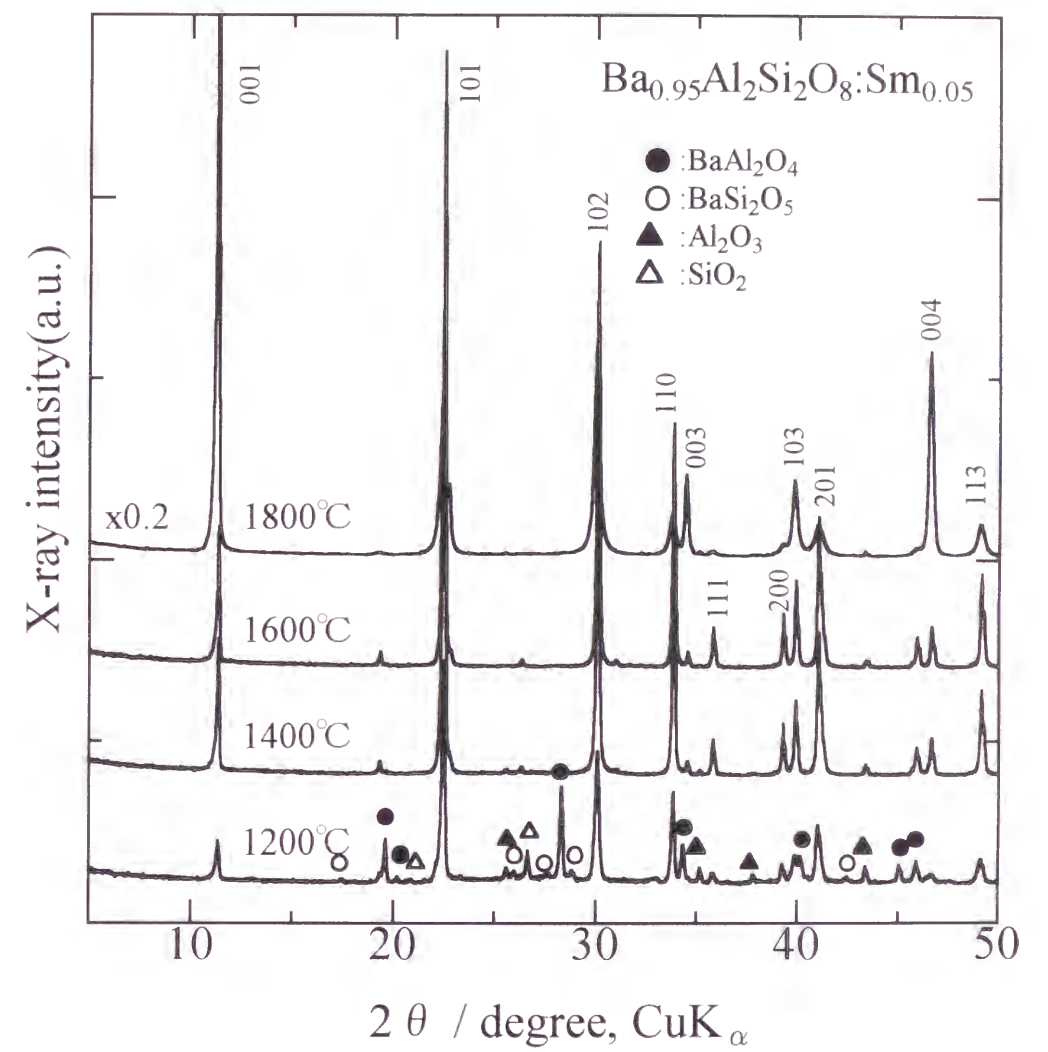


Fig.5.4 XRD patterns of $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Sm}_{0.05}$ prepared at various temperatures. The values in the figure denote the preparation temperature.

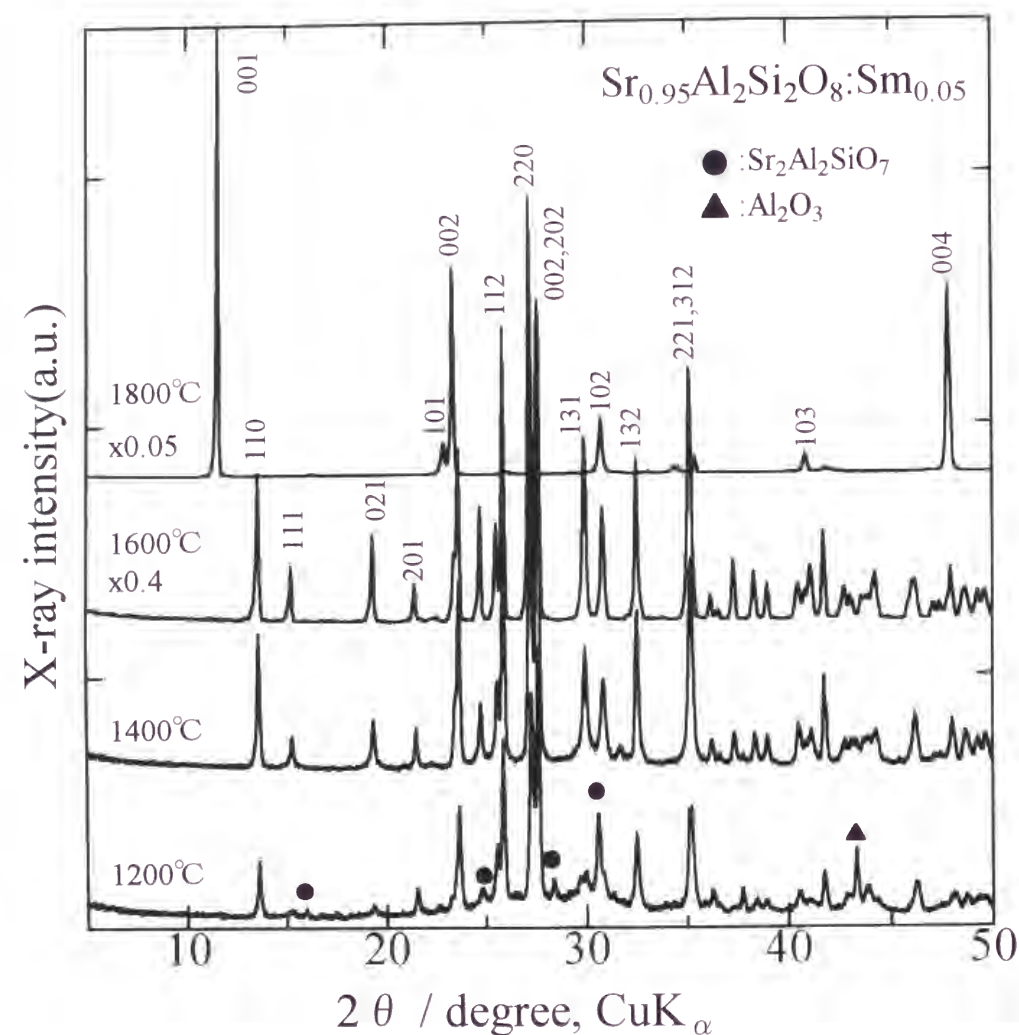


Fig.5.5 XRD patterns of $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Sm}_{0.05}$ prepared at various temperatures. The values in the figure denote the preparation temperature.

数で表される六方晶系の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の構造となっており、結晶構造が変化している。 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の融点は $1,710^\circ\text{C}$ であるので¹⁸⁾、 $1,800^\circ\text{C}$ で作製した試料は、一度熔融した後、冷却時に析出てきたものである。この六方晶系の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ は、六方晶系の $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ と同様に、雲母の様にはがれやすく、微粉碎した粉末も配向しやすい。それゆえ、 $1,800^\circ\text{C}$ で作製した試料のX線回折図形は、六方晶系の $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ と同様に(00l)面の回折線が強く現れている。

図5.6に、アルカリ土類イオンが Ca^{2+} イオンの場合の作製温度によるX線回折図形の変化を示す。 $1,400^\circ\text{C}$ 以上で作製した試料では、図中の指数で表される三斜晶系の $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ のみが生成している。 $1,600^\circ\text{C}$ 以上で作製した試料の回折パターンと $1,500^\circ\text{C}$ 以下で作製した試料の回折パターンが少し異なっている。 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の融点は $1,553^\circ\text{C}$ であるので¹⁸⁾、 $1,600^\circ\text{C}$ 以上で作製した試料は、一度熔融した後、冷却時に析出てきたものである。 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 組成および $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 組成では、熔融状態から六方晶系の $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶および $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶が容易に析出したが、 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 組成では逆にガラス化しやすく、一部ガラス状態を保ったまま結晶が析出しているので、三斜晶系だけでなく、図中の矢印で示すように、一部は斜方晶系の $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ も生成し、回折パターンが少し異なっていると思われる。

5. 3. 2 Sm^{2+} 含有アルカリ土類長石の蛍光スペクトル

図5.7に、アルカリ土類イオンが Ba^{2+} イオンの場合の作製温度による蛍光スペクトルの変化を示す。 $1,200^\circ\text{C}$ で作製した試料では、 564 nm 、 601 nm および 649 nm に還元されていない Sm^{3+} イオンによる3本のピークが見られる。一方、 682 nm 、 697 nm および 725 nm に Sm^{2+} イオンによる3本のピークも見られるので、一部の Sm^{3+} イオンは Sm^{2+} イオンに、還元されている。 $1,400^\circ\text{C}$ 以上で作製した試料では、 Sm^{3+} イオンによるピークは消滅し、 Sm^{2+} イオンによるピークのみとなっている。また、約 610 nm に弱いブロードなピークも見られる。

図5.8に、アルカリ土類イオンが Sr^{2+} イオンの場合の作製温度による蛍光スペクトルの変化を示す。 $1,200^\circ\text{C}$ で作製した試料では、 563 nm 、 598 nm および 645 nm に還元されていない Sm^{3+} イオンによる3本のピークが見られるが、 687 nm 、 701 nm および 727 nm に Sm^{2+} イオンによる3本の弱いピークも見られる。作製温度の増加に伴って Sm^{3+} イオンによるピークは弱くなり、 $1,400^\circ\text{C}$ で作製した試料では、 Sm^{3+} イオンによるピークはほとんど見られなくなり、 Sm^{2+} イオンによるピークのみとなっている。 $1,800^\circ\text{C}$ で作製した試料

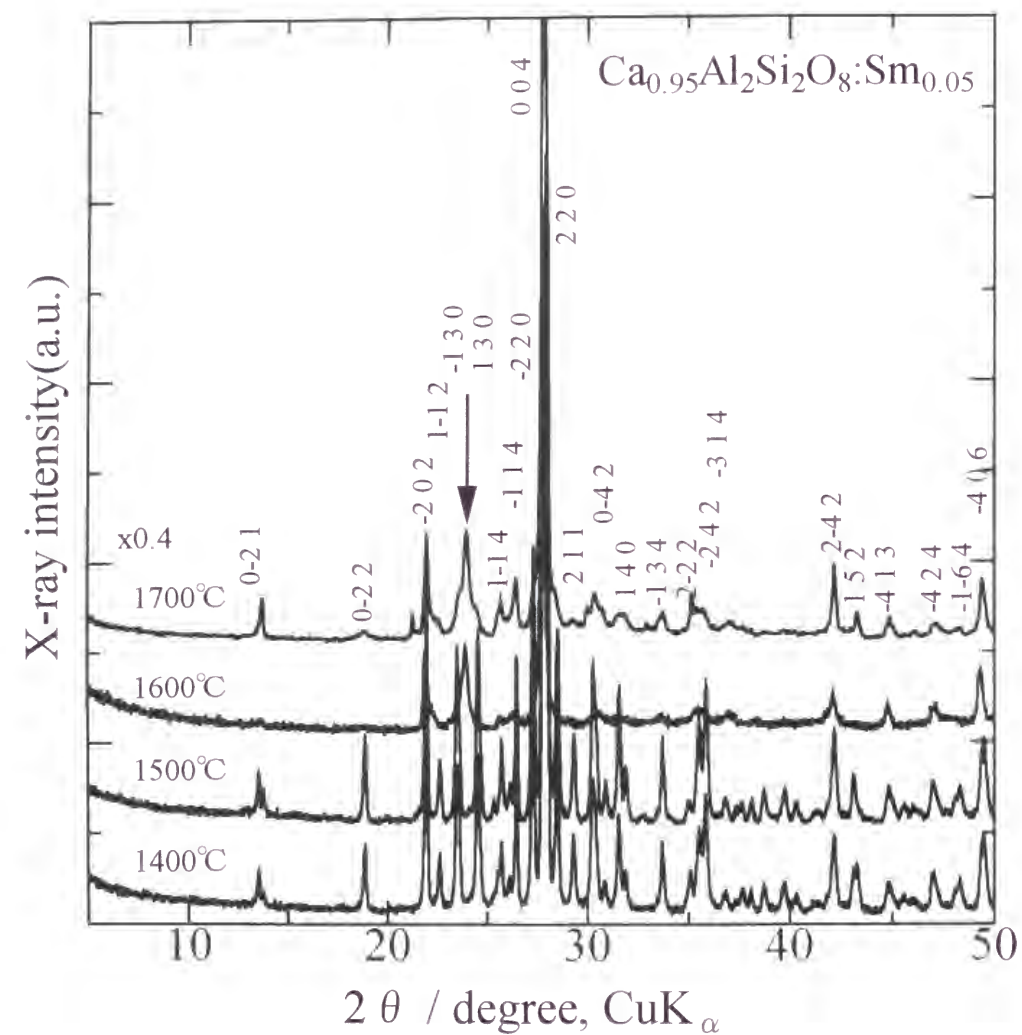


Fig.5.6 XRD patterns of $\text{Ca}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Sm}_{0.05}$ prepared at various temperatures. The values in the figure denote the preparation temperature.

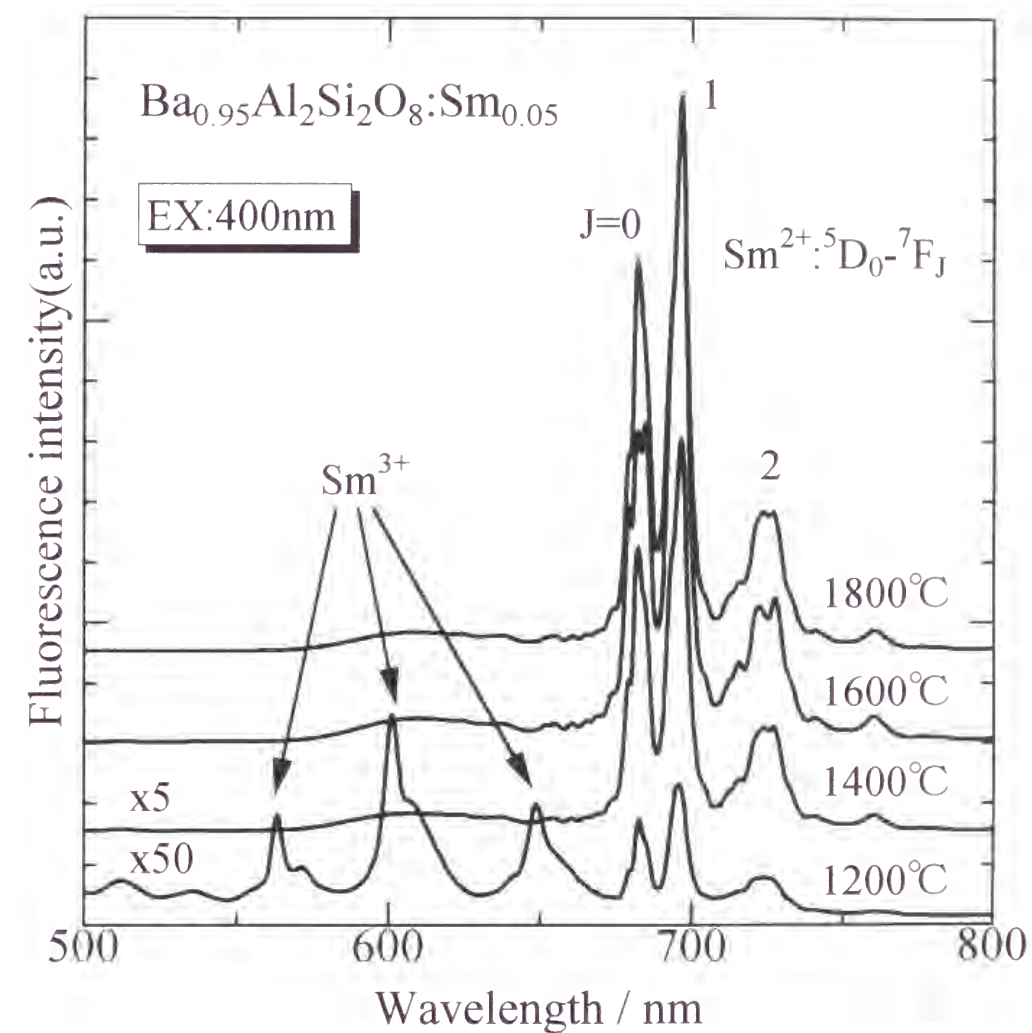


Fig.5.7 Fluorescence spectra of $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Sm}_{0.05}$ prepared at various temperatures. The measurement were carried out at room temperature upon excitation of 400 nm. The values in the figure denote the preparation temperature.

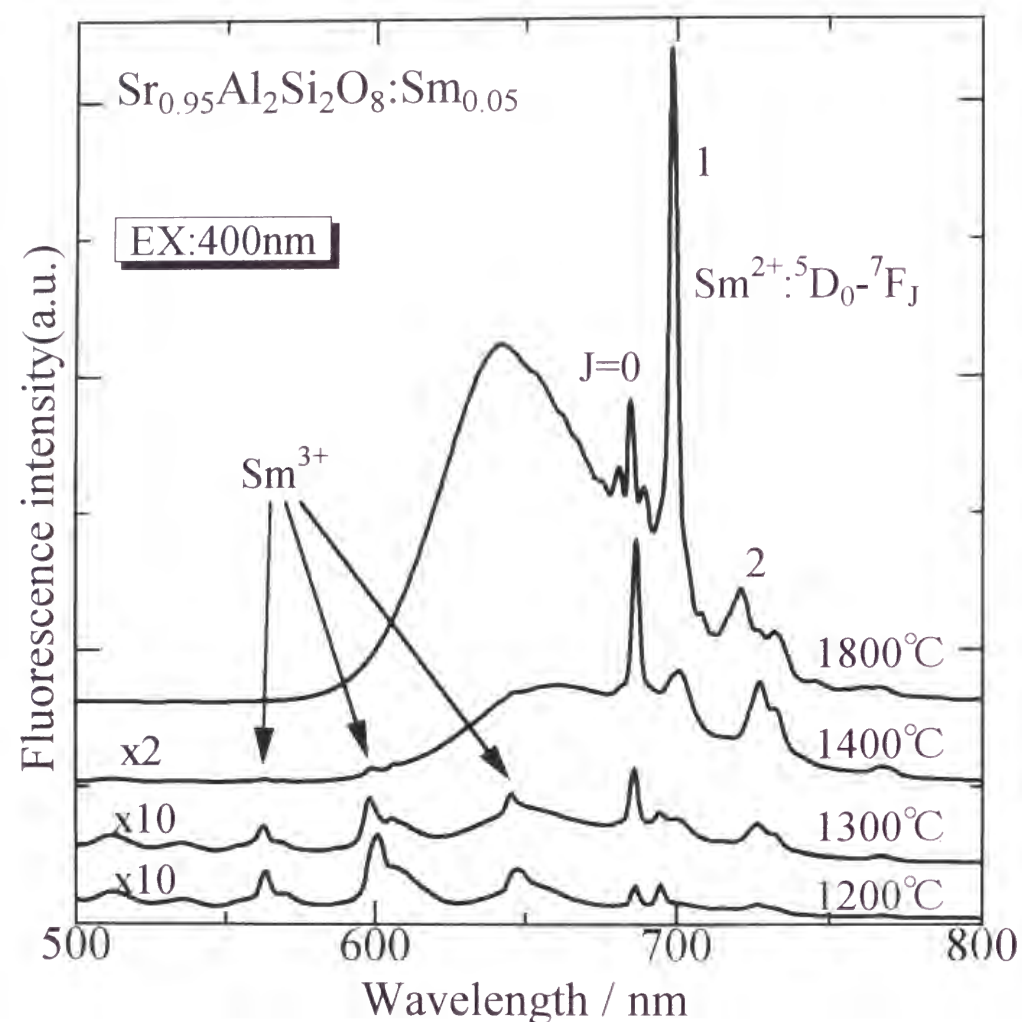


Fig.5.8 Fluorescence spectra of $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Sm}_{0.05}$ prepared at various temperatures. The measurement were carried out at room temperature upon excitation of 400 nm. The values in the figure denote the preparation temperature.

は、 Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ 、 $^7\text{F}_1$ および $^7\text{F}_2$ への遷移によるピークの位置が685 nm、699 nm および721 nmとそれぞれ短波長側にシフトし、さらに、 $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ への遷移によるピークと $^7\text{F}_1$ への遷移によるピークとの強度比が大きく変化している。また、約642 nmにブロードなピークも見られる。 Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から ^7F への遷移のうちで、 $^7\text{F}_0$ および $^7\text{F}_2$ への遷移は電気双極子遷移によるものであり、 $^7\text{F}_1$ への遷移は磁気双極子遷移によるものである²⁰⁾。この磁気双極子遷移によるピークは、 Sm^{2+} イオンの取り込まれているサイトが反転対称の対称性を有しているときに強く現れる。すなわち、この $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_1$ 遷移によるピークが強く現れた1,800 °Cで作製した試料中では、 Sm^{2+} イオンが、反転対称を有するサイトに取り込まれていることを示している。1,400 °C以下で作製した試料の結晶構造は、三斜晶系であり、1,800 °Cで作製した試料の結晶構造は、六方晶系である。六方晶系の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ は、雲母と同様の層状構造を有しており、雲母では SiO_4 と AlO_4 の四面体からなる層が一層であるが、その層が二層となったものであり、その層の間に Sr^{2+} イオンが入った構造をとっている¹⁹⁾。そして、その Sr^{2+} イオンは、8つの酸素イオンに囲まれており、反転対称を有している。すなわち、 Sr^{2+} イオンのサイトは、三斜晶系の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ では反転対称を有していないが、六方晶系の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ では反転対称を有するようになり、その Sr^{2+} イオンのサイトに Sm^{2+} イオンが取り込まれていることを示している。また、図5.7で六方晶系の $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の場合においても、 $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_1$ への遷移によるピークが強く現れていることより、 Sm^{2+} イオンが Ba^{2+} イオンのサイトに取り込まれていることを示している。

図5.9に、アルカリ土類イオンが Ca^{2+} イオンの場合の作製温度による蛍光スペクトルの変化を示す。1,400 °Cで作製した試料では、564 nm、600 nmおよび647 nmに還元されていない Sm^{3+} イオンによる3本のピークに加えて、689 nm、706 nmおよび715 nmに Sm^{2+} イオンによる3本のピークがわずかに現れている。1,500 °Cで作製した試料においても、 Sm^{2+} イオンによるピークの強度は、ほとんど増加していない。1,700 °Cで作製した試料では、約680 nmのブロードなピークに重なって689 nm、700 nmおよび728 nmに Sm^{2+} イオンによる3本のピークが現れ、 Sm^{3+} イオンによるピークは消失した。

アルカリ土類イオンが、 Ba^{2+} イオンおよび Sr^{2+} イオンの場合は、溶融しなくても大部分の Sm^{3+} イオンが Sm^{2+} イオンに還元されていたが、Caの場合は、一度溶融しないとほとんど還元されなかった。また、大部分の Sm^{3+} イオンが Sm^{2+} イオンに還元される温度は、 Ba^{2+} イオンおよび Sr^{2+} イオンの場合は1,400 °C、 Ca^{2+} イオンの場合は1,700 °Cとイオン半径が小さいと高温が必要であった。さらに、すべてのアルカリ土類長石で Sm^{2+} イオンは、

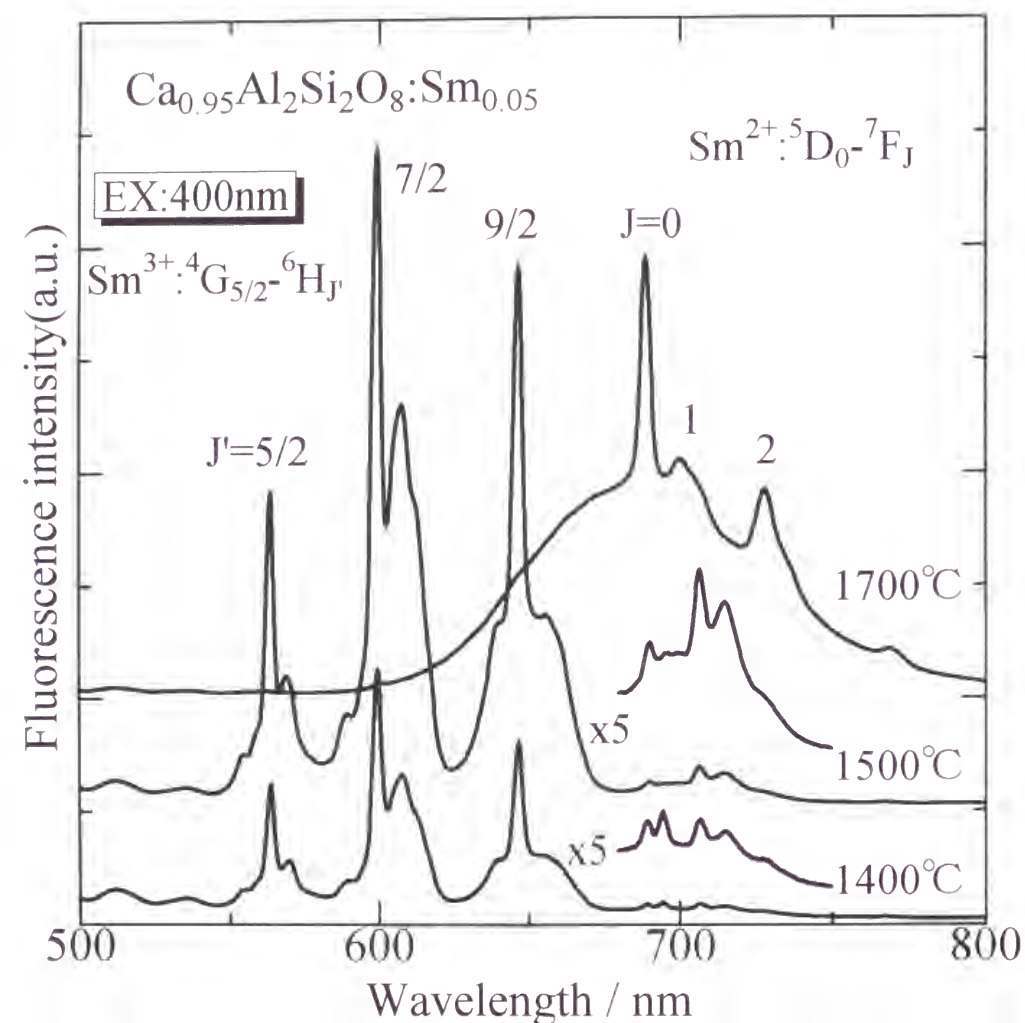


Fig.5.9 Fluorescence spectra of $\text{Ca}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Sm}_{0.05}$ prepared at various temperatures. The measurement were carried out at room temperature upon excitation of 400 nm. The values in the figure denote the preparation temperature.

4f ^5d 準位よりも4f ^6f 励起準位の方が下側にきているので4f-4f遷移による発光が観察されている。

図5.10に、1,800 °Cで作製した六方晶系の $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の室温および18 Kでの蛍光スペクトルを示す。 Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ 、 $^7\text{F}_1$ 、 $^7\text{F}_2$ および $^7\text{F}_3$ への遷移によるピークは、それぞれ強度が増加しており、特に $^7\text{F}_1$ への遷移においては明瞭に2本のピークに分裂している。また、約610 nmの弱いブロードなピークおよび679 nmのピークは消失しており、685 nmのピークも弱くなっている。

図5.11に、1,800 °Cで作製した六方晶系の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の室温および18 Kでの蛍光スペクトルを示す。 Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ 、 $^7\text{F}_1$ 、 $^7\text{F}_2$ および $^7\text{F}_3$ への遷移によるピークは、それぞれ強度が増加しており、特に $^7\text{F}_1$ への遷移によるピークが大きく増加している。また、約642 nmのブロードなピークおよび682 nmのピークは消失しており、689 nmのピークも弱くなっている。また、わずかではあるが、 Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ 、 $^7\text{F}_1$ 、 $^7\text{F}_2$ および $^7\text{F}_3$ への遷移によるピークは、短波長側にシフトしている。

図5.10および図5.11で、 Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ への遷移によるピークの前後のピークが低温で消失および減衰していることより、違うサイトからのスペクトルであると考えられる。また、アルカリ土類金属の種類により波長が異なる短波長側のブロードなピークは、低温で測定すると消失することより、その起源としては、 Sm^{2+} イオンをドーブした CaF_2 および SrF_2 結晶³⁾で見られるような Sm^{2+} イオンの熱的に励起された4f 6 5d軌道から4f 6 軌道への遷移が考えられる。本来、f-f遷移が禁制遷移であるのに対して、f-d遷移は許容遷移であるので、少しの遷移でもスペクトルに大きく影響を及ぼしていると思われる。

5. 3. 3 Sm^{2+} 含有アルミノケイ酸塩系ガラスの蛍光スペクトル

図5.12に、 Sm_2O_3 のみを原料として用いた試料および Al_2O_3 を同時に添加した試料の蛍光スペクトルを示す。図5.12で Sm_2O_3 のみを用いた試料でわずかに見られる565 nm、605 nmおよび651 nmのピークは、それぞれ、還元されずに残っている Sm^{3+} イオンの $^4\text{G}_{5/2}$ から $^6\text{H}_{5/2}$ 、 $^6\text{H}_{7/2}$ および $^6\text{H}_{9/2}$ への遷移によるものである。また、684 nmおよび730 nmに見られるピークは、それぞれ Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ および $^7\text{F}_2$ への遷移によるものである。一方、 Al_2O_3 を同時に加えた試料では、 Sm^{3+} イオンによるピークは確認されず、 Sm^{2+} イオンによるピーク強度が大幅に増加した。すなわち、Alの添加は、 Sm^{3+} イオンの Sm^{2+} イオンへの還元効果的に作用している。

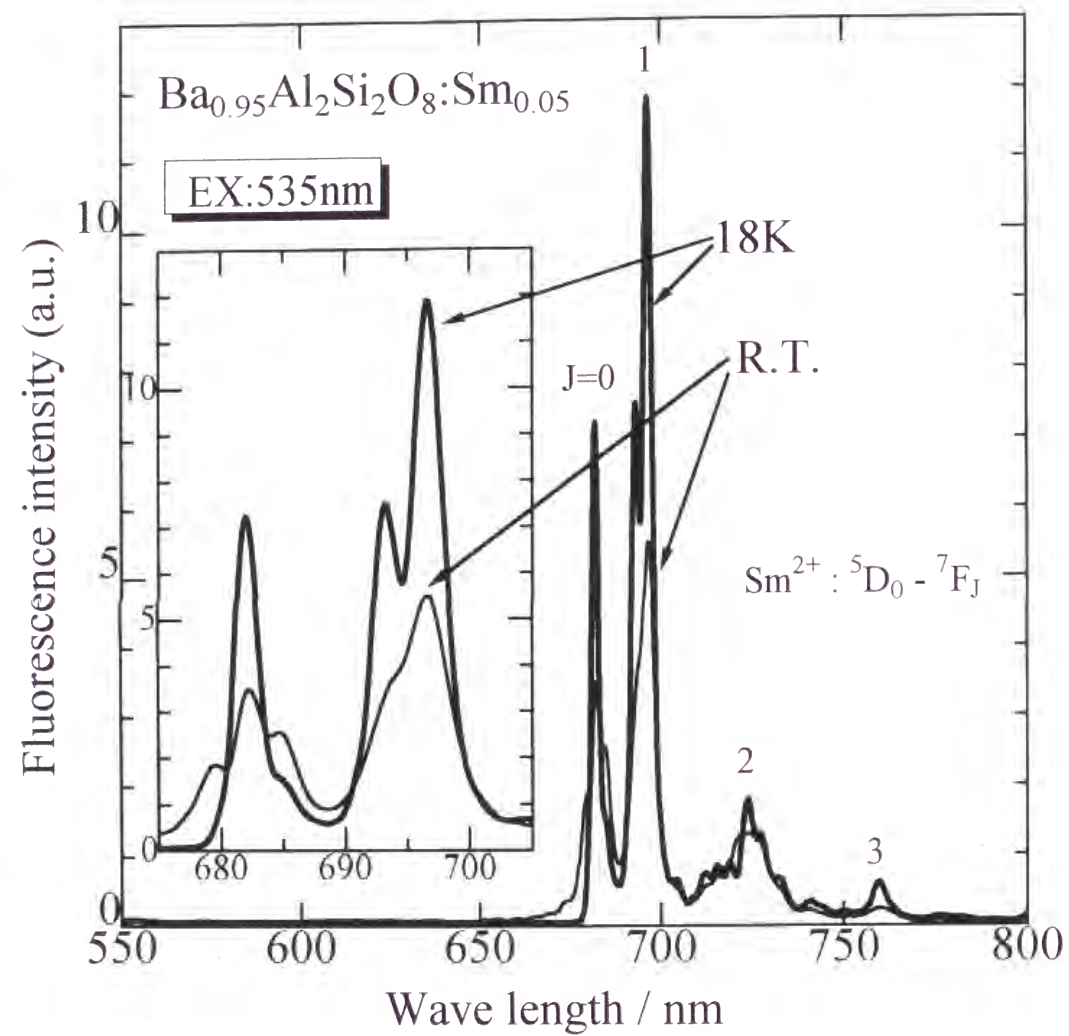


Fig.5.10 Fluorescence spectra of $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Sm}_{0.05}$ prepared at 1800°C . The measurements were carried out at room temperature and 18 K upon excitation of 535 nm .

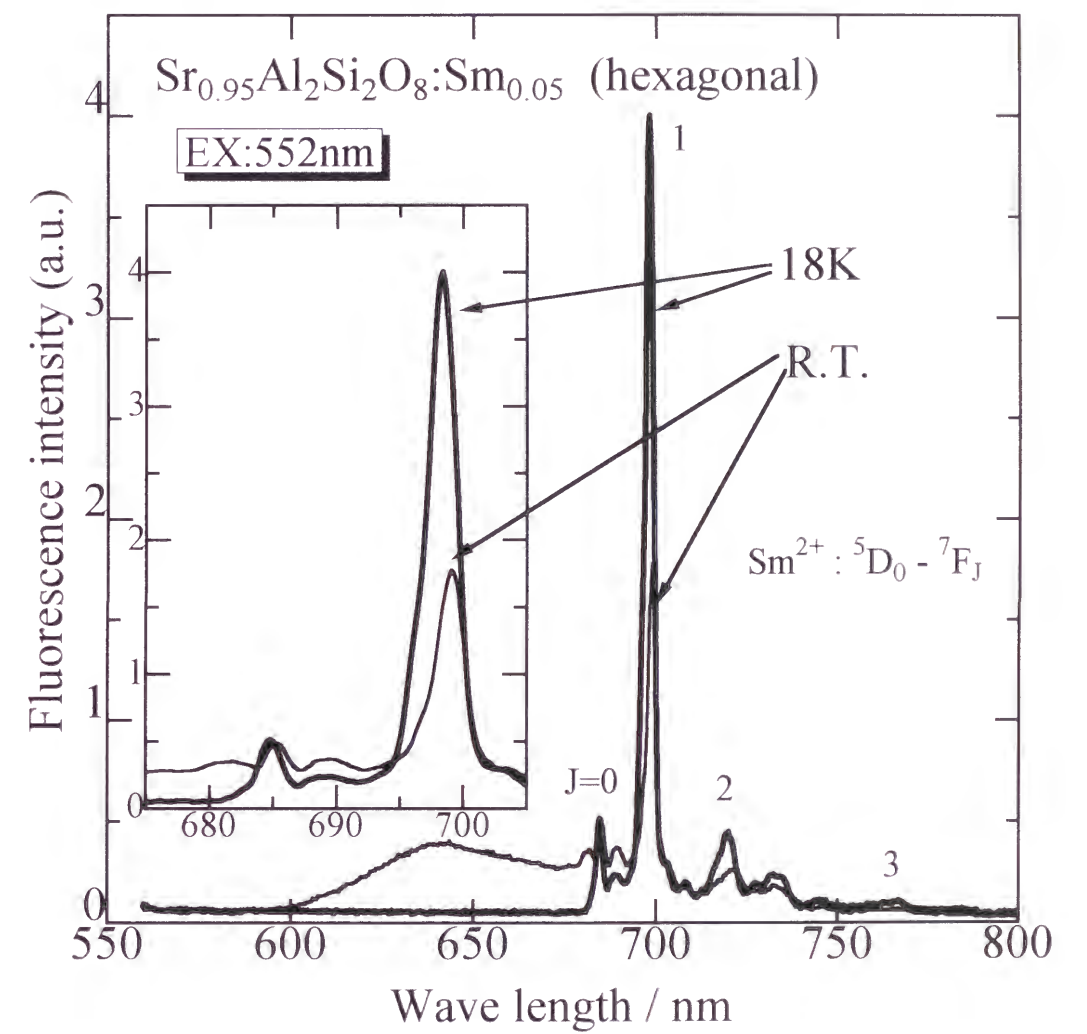


Fig.5.11 Fluorescence spectra of $\text{Sr}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Sm}_{0.05}$ prepared at 1800°C . The measurements were carried out at room temperature and 18 K upon excitation of 552 nm .

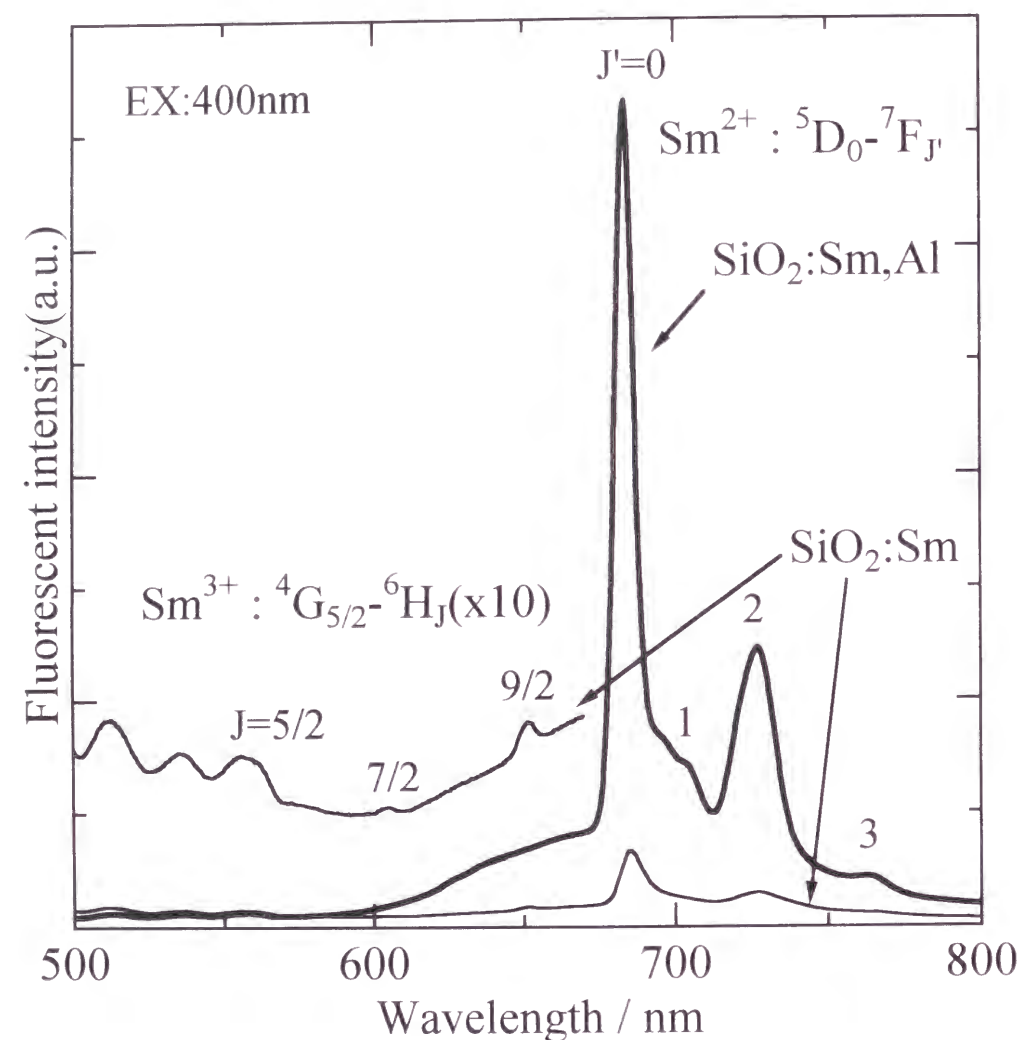


Fig.5.12 Effect of addition of Al_2O_3 on the fluorescence spectrum of $\text{SiO}_2\text{:Sm}$ glass film.

図 5.13 に Sm のみをドープした試料および Al 化合物を同時に添加した試料の Sm 濃度に対する蛍光スペクトル強度の変化を示す。ここでは、最も蛍光強度が大きい Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ への遷移によるピークの強度で比較を行った。Sm のみをドープした試料と比較して、Al 化合物を同時に添加した試料では、蛍光強度が大幅に増加した。さらに、Sm 濃度の増加に伴う蛍光強度の増加の割合は、Al 化合物の種類により少し異なるものの、Sm のみをドープした試料において Sm 濃度が 0.2 mol% で最大の蛍光強度を示すのに対し、Al 化合物を同時に添加した試料では、最大強度を示す濃度が 0.6 mol% まで増加した。すなわち、蛍光強度の減少が濃度消光によるものと考えると、 Al^{3+} イオンは、 Sm^{2+} イオンに対して溶媒的な働きをし、ガラス中への分散を促進したと考えられる。

図 5.14 に Sm のみをドープした試料および Al 化合物を同時に添加した試料の蛍光スペクトルにおいて、 Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ への遷移によるピークを拡大したものを示す。Sm のみをドープした試料では、ピーク位置は約 685 nm で半値幅が 9 nm であったものが、Al 化合物を同時に添加することにより、ピーク位置が約 684 nm と短波長側にシフトし、さらに、半値幅が 8 nm と減少した。しかし、Al 化合物の種類の相違に起因するピークの変化は見られなかった。

スパッタリング法による成膜は、気相から直接の固相の析出であるのでかなりの冷却速度で作製したことと同じである。そこで、熔融ガラスのアニールを行うのと同様に熱処理を行った。図 5.15 に、 Al_2O_3 を添加した試料の熱処理による蛍光スペクトルの変化を示す。 Al_2O_3 を添加した試料は、熱処理により Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3$) への遷移によるピークの蛍光強度が大幅に増加した。さらに Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ 遷移のピークを拡大した挿入図より、熱処理の前後で強度は大幅に変化するものの、ピーク位置および半値幅は変化していないことがわかる。また、熱処理の前後で $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ 、 $^7\text{F}_1$ および $^7\text{F}_2$ への遷移によるピークは、強度が増加するが形状はほとんど変化せず、いずれの試料においても $^7\text{F}_0$ および $^7\text{F}_2$ と比較して $^7\text{F}_1$ の強度が極端に小さい。 $^7\text{F}_1$ 遷移の強度が小さいことからいずれの試料においても Sm^{2+} イオンの配位対称性がかなり悪いと思われる。図 5.15 において、熱処理により Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から ^7F への遷移によるピークの強度が増加するとともに、それらのピークに重なったブロードなスペクトルが観察される。このブロードなスペクトルは、低温で測定すると消失することより、アルカリ土類長石と同様の起源から現れていると考えられる。

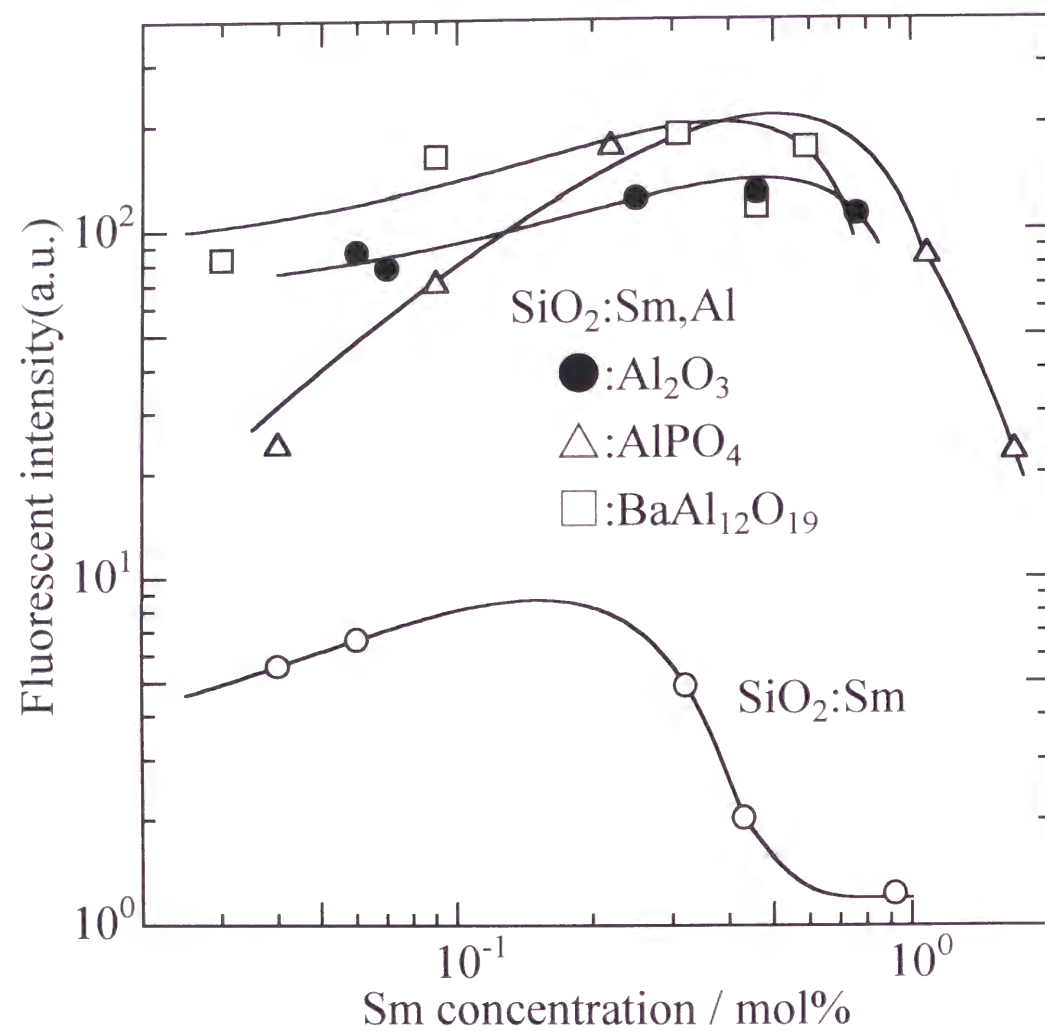


Fig.5.13 Relationship between fluorescence intensity of $^5D_0 - ^7F_0$ transition of Sm^{2+} ions and Sm concentration. Co-sputtered Al-compounds are presented in the figure.

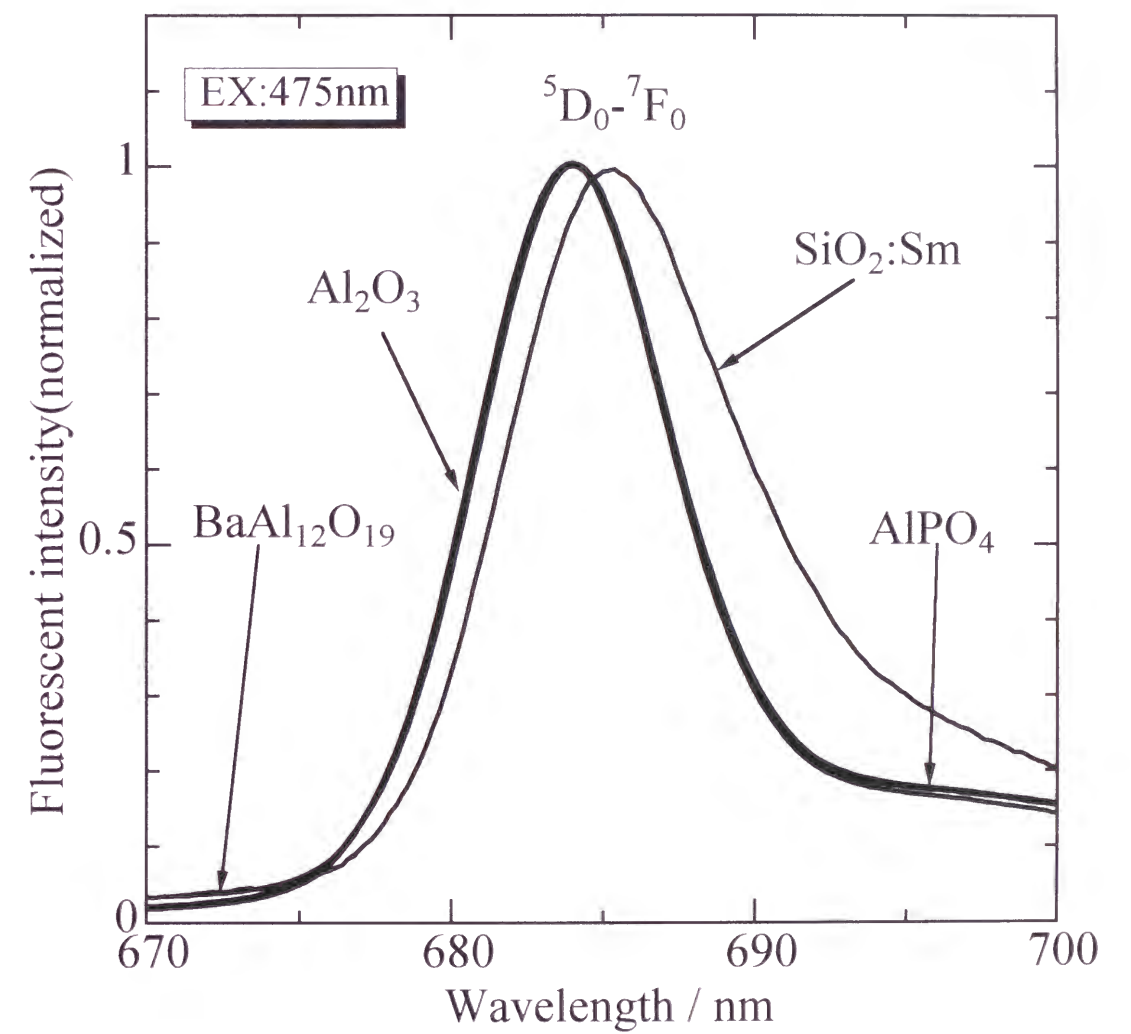


Fig.5.14 Emission spectra due to $^5D_0 - ^7F_0$ transition for SiO₂:Sm and SiO₂:Sm, Al films. The excitation was performed at 475 nm. Co-sputtered Al-compounds are presented in the figure.

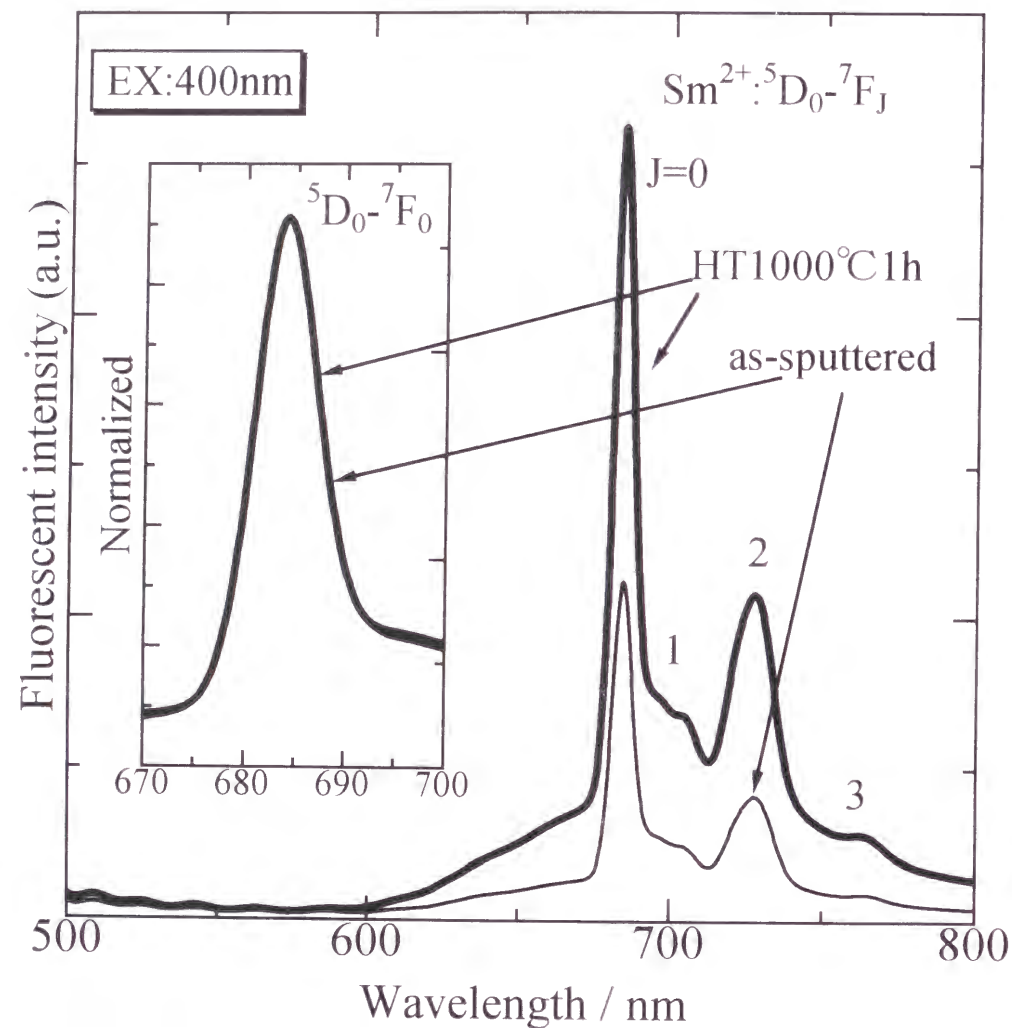


Fig.5.15 Variation of fluorescence spectrum of $\text{SiO}_2\text{:Sm,Al}$ glass film with heat treatment.

5. 3. 4 Sm^{2+} 含有アルミノケイ酸塩系結晶およびガラスの蛍光スペクトルの比較

図5.16に、 Sm^{2+} 含有アルカリ土類長石の725 nm付近の蛍光に対する励起スペクトルを示す。いずれも可視領域にブロードな大きなピークがみられ、結晶系によりその形状が異なっている。三斜晶系の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ および $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ では、約550 nmに見られるピークの長波長側の裾が約650 nmまで徐々にピークが減少するのに対し、六方晶系の $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ および $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ では、約590 nmまでに急激に減少している。また、六方晶系の $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ と $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ を比較すると、わずかではあるが $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の方がピーク位置が短波長側になっている。この励起スペクトルは、 Sm^{2+} イオンの $4f^65d$ 準位の形状を表しており、置換したアルカリ土類イオンの種類および結晶系によりエネルギー準位の形状が異なることを示している。

図5.17に、Smのみをドーピングした試料およびAl化合物を同時に添加した試料の蛍光波長684 nmに対する励起スペクトルを示す。Smのみをドーピングした試料では362 nmおよび475 nm付近に二つのピークが見られた。それに対して、Al化合物を同時に添加した試料では、化合物の種類によりその二つのピークの強度の割合が大きく異なった。特に、362 nm付近のピークは、 BaAl_2O_9 を添加したものでは増加し、一方、 AlPO_4 を添加したものでは減少し、 Al_2O_3 を添加したものではさらに減少した。この励起スペクトルは、 Sm^{2+} イオンの $4f^65d$ 準位の形状を表しており、 Al^{3+} イオン以外に Ba^{2+} および P^{5+} イオンが同時に加えられるとエネルギー準位の形が異なることを示している。すなわち、 Al^{3+} イオン以外の Ba^{2+} および P^{5+} イオンは、 Sm^{2+} イオンの $4f^6$ の 5D_0 準位へはほとんど影響を及ぼさないが、 $4f^65d$ 状態のエネルギーの362 nm付近の準位に大きく影響を及ぼしていることがわかる。これは、 $4f^6$ 状態のエネルギー準位は、 $5s^25p^6$ 閉殻に静電的に遮蔽されて周りのイオンによる配位子場を感じにくくなっているのに対し、 $4f^65d$ 状態のエネルギー準位は、マトリックスのケイ酸塩ガラスの構造変化による配位子場の影響を強く受けることを反映している。また、 Sm^{2+} イオンは、 $5d$ 軌道に対する配位子場の影響で発光始準位が、 $4f^6$ の 5D_0 準位であったり $4f^6$ の 5D_0 準位であったりするが、本研究で検討したアルミノケイ酸塩系結晶およびガラス中では、 $\text{CaF}_2^{(5)}$ および $\text{CaS}^{(4)}$ の系と比較すると配位子場の強度が小さく、すなわち $4f^65d$ 状態のエネルギー準位の分裂が小さく、 $4f^6$ の 5D_0 準位の方が低エネルギー側に位置することより $4f^6$ の 5D_0 から 7F_0 への遷移が存在していると考えられる。

図5.18に、 Sm^{2+} 含有アルカリ土類長石のそれぞれのアルカリ土類イオンのイオン半径

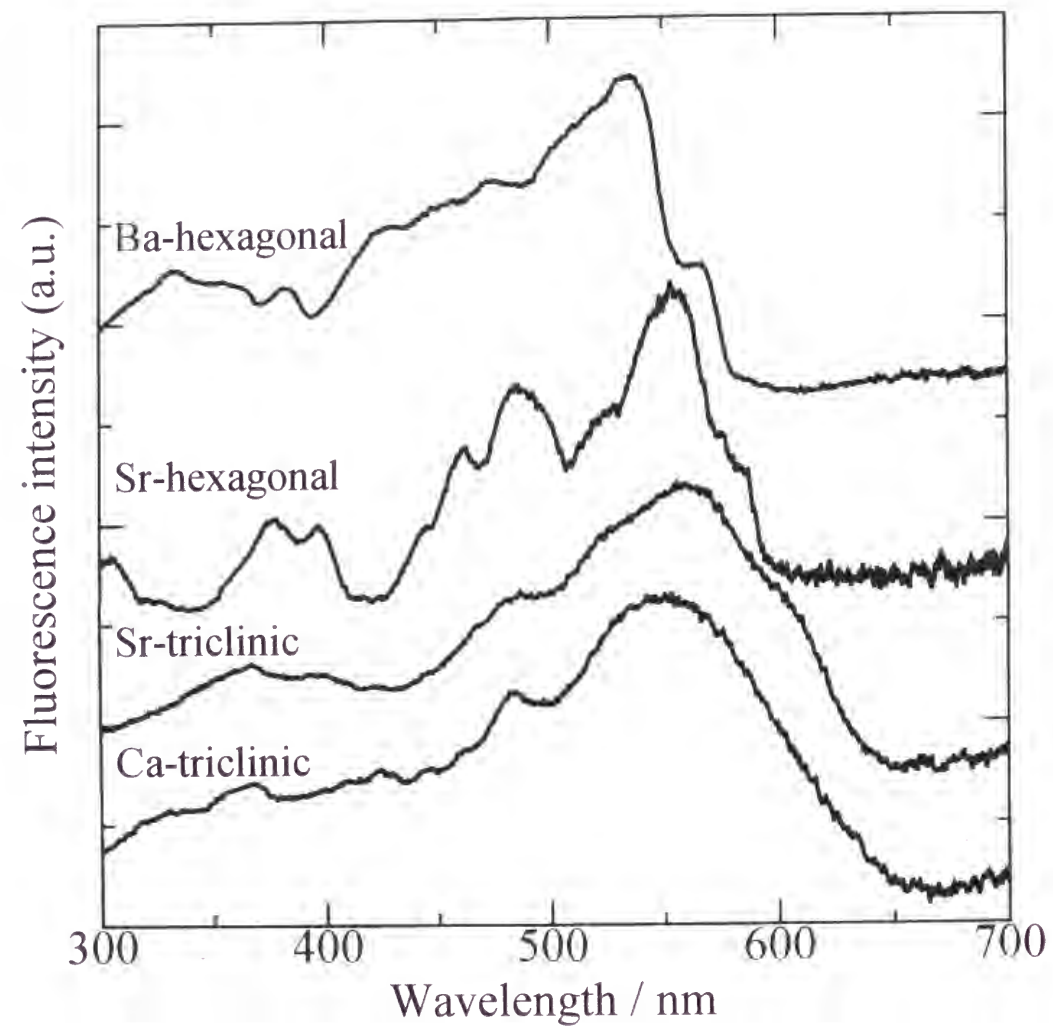


Fig.5.16 Excitation spectra of $M_{0.95}Al_2Si_2O_8:Sm_{0.05}$ ($M = Ba, Sr, Ca$) at 18 K by monitoring $^5D_0 - ^7F_2$ emission at 725 nm. Crystal structures are presented in the figure.

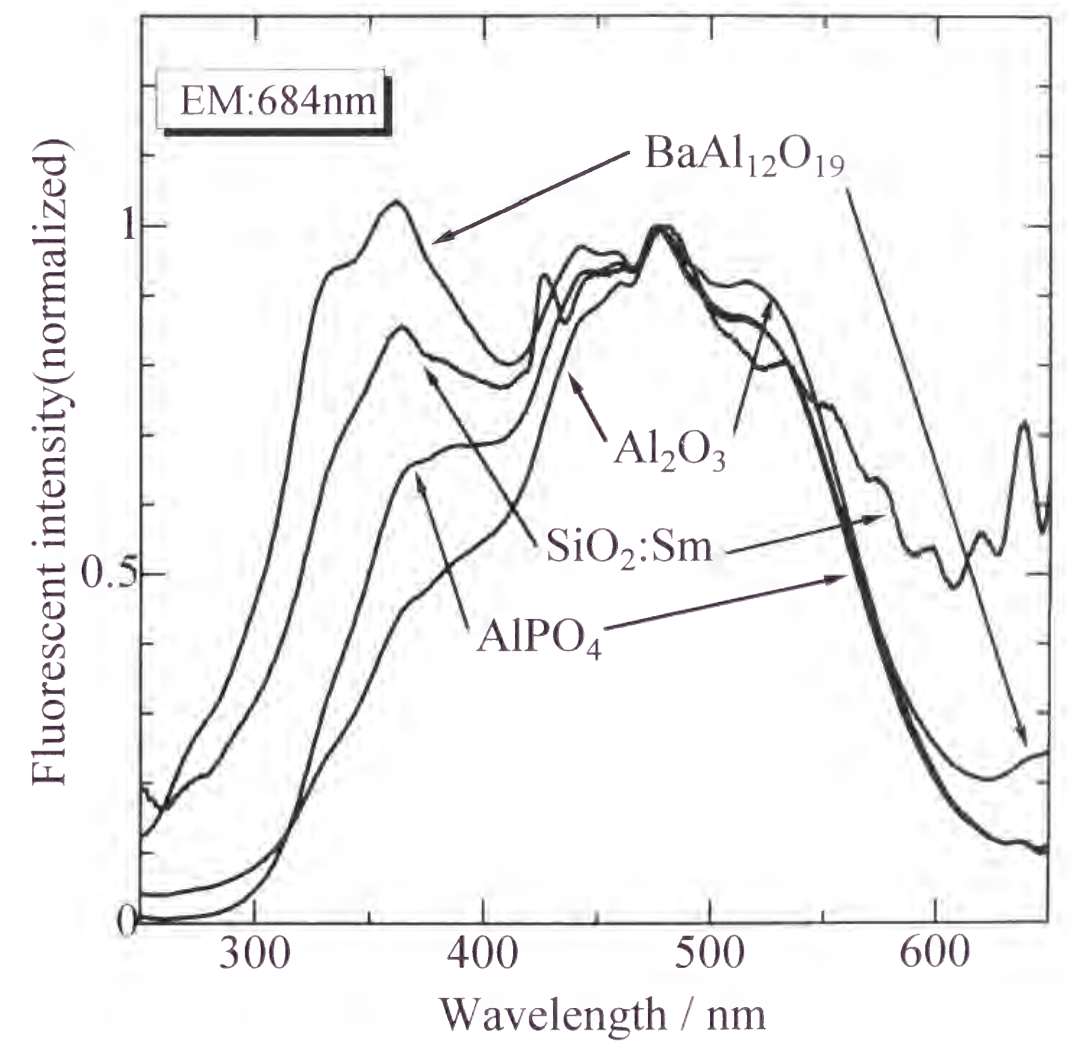


Fig.5.17 Excitation spectra of $SiO_2:Sm$ and $SiO_2:Sm,Al$ films measured by monitoring $^5D_0 - ^7F_0$ emission at 684 nm. Co-sputtered Al-compounds are presented in the figure.

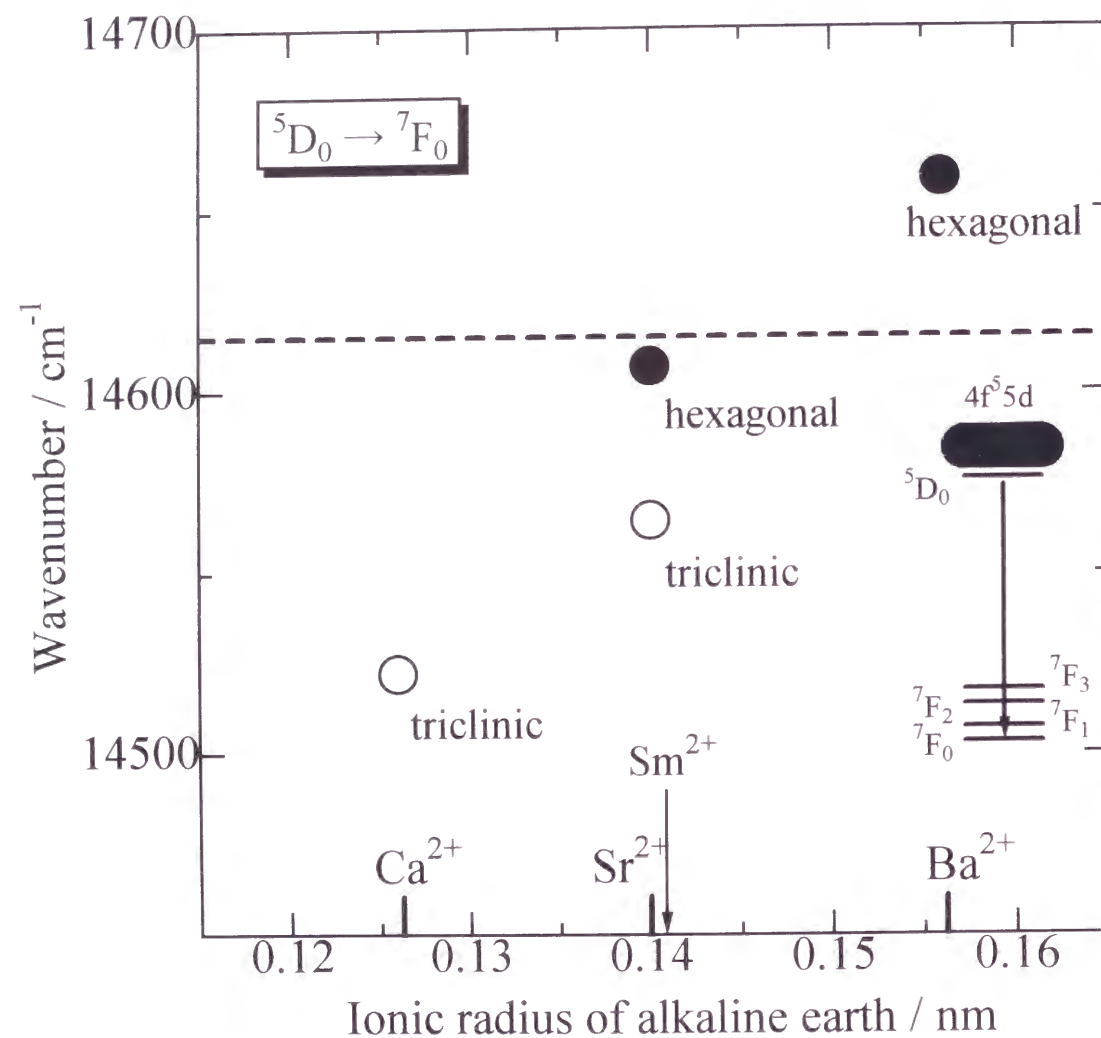


Fig.5.18 Relationship between the ionic radius of alkaline earth ions and the peak position due to ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition of $R_{0.95}Al_2Si_2O_8:Sm_{0.05}$ ($R = Ba, Sr, Ca$). Crsytal structures are presented in the figure. The value of Sm^{2+} -doped aluminosilicate glass is also shown as dash line.

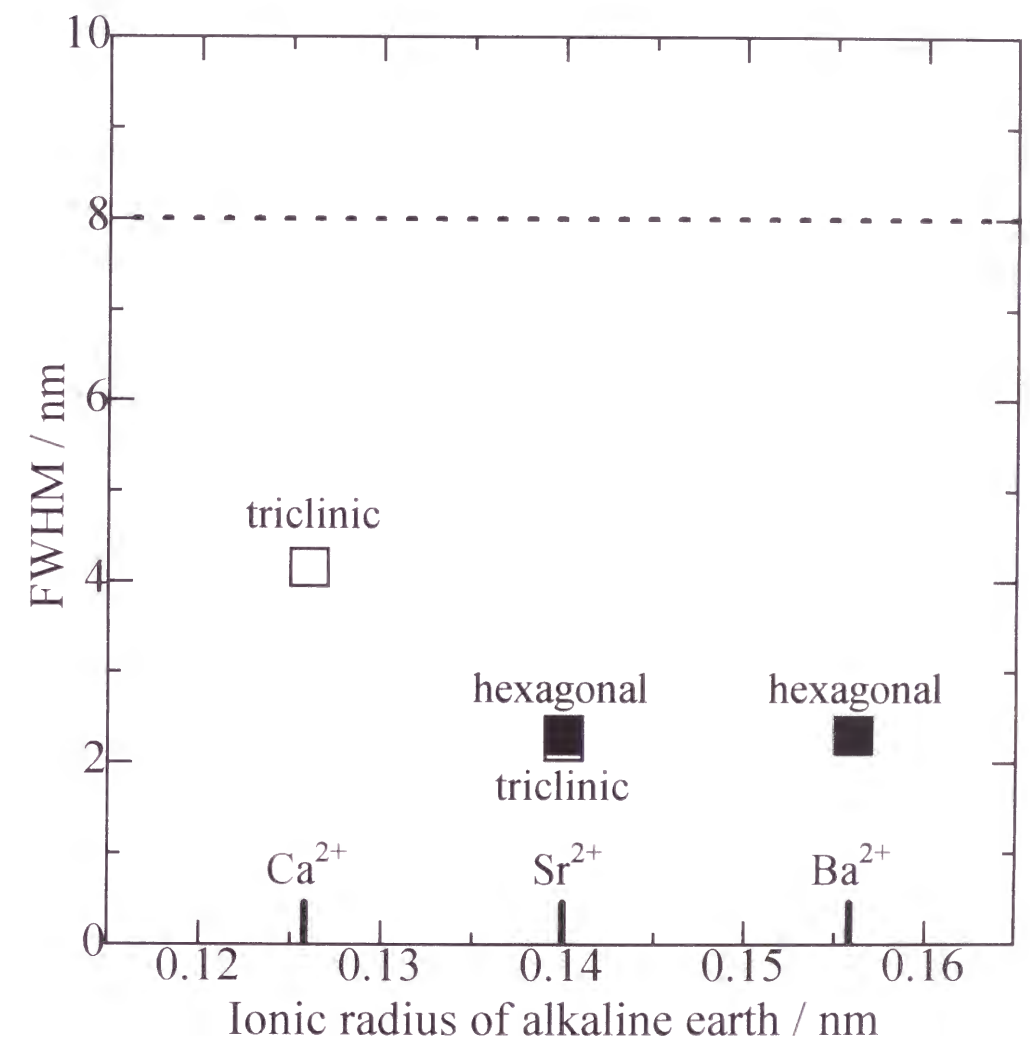


Fig.5.19 Relationship between the ionic radius of alkaline earth ions and the full width at half maximum (FWHM) of the peak due to ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition of $R_{0.95}Al_2Si_2O_8:Sm_{0.05}$ ($R = Ba, Sr, Ca$). Crsytal structures are presented in the figure. The FWHM value of Sm^{2+} -doped aluminosilicate glass is also shown as dash line.

と Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ への遷移によるピーク位置を示す。同時に、 Sm^{2+} 含有アルミノケイ酸塩系ガラスのピーク位置を点線で示す。アルカリ土類長石のアルカリ土類イオンのイオン半径が大きくなるに伴い、ピーク位置の波数が増加しており、さらに、同じ $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 化合物においても結晶系が異なるとピーク位置の波数が異なる。六方晶系と三斜晶系では、六方晶系の Sr^{2+} イオンのサイトの方が大きい。すなわち、 Sm^{2+} イオンの存在するサイトが大きくなるに伴いピーク位置が高波数側になると推測できる。そこで、アルミノケイ酸塩系ガラスのピーク位置から Sm^{2+} イオンのサイトを考えてみるとほぼ六方晶の $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 中の Sr^{2+} イオンと同等の大きさのサイトに存在すると思われる。

図5.19に、 Sm^{2+} 含有アルカリ土類長石のそれぞれのアルカリ土類イオンのイオン半径と Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ への遷移によるピークの半値幅を示す。同時に、 Sm^{2+} 含有アルミノケイ酸塩系ガラスのピークの半値幅も点線で示す。アルカリ土類長石のアルカリ土類イオンのイオン半径に伴うピークの半値幅の系統的な変化は見られない。また、 $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 化合物においても結晶系が異なってもほとんど変化は見られない。三斜晶系の $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ が他の化合物と比較すると約2倍のピーク幅となっている。しかしながら、アルミノケイ酸塩系ガラスのピークの半値幅と比較すると狭く、アルカリ土類長石中の Sm^{2+} イオンの配位子場のばらつきは少ないことがわかる。

5. 4 結 言

Sm^{2+} イオンを含有するアルミノケイ酸塩系結晶およびガラスを作製した。アルミノケイ酸塩系結晶としてアルカリ土類長石、 $\text{RAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{R}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)を選び、アルカリ土類イオンの違いによる Sm^{3+} イオンの Sm^{2+} イオンへ還元性および Sm^{2+} イオンの発光スペクトルに及ぼす影響を検討した。アルミノケイ酸塩系ガラスは、高周波スパッタリング法を用いて作製し、ケイ酸塩系ガラスを作製する時にAl化合物の添加が Sm^{2+} イオンの発光スペクトルに及ぼす影響を検討した。さらに、結晶中とガラス中での Sm^{2+} イオンの発光スペクトルを比較検討した結果、次の事柄が明らかになった。

- (1)弱還元性雰囲気中で大部分の Sm^{3+} イオンが Sm^{2+} イオンに還元される温度は、アルカリ土類イオンの種類によって異なり、 Ba^{2+} イオンおよび Sr^{2+} イオンの場合は $1,400^\circ\text{C}$ 、 Ca^{2+} イオンの場合は $1,700^\circ\text{C}$ とイオン半径が小さいと高温での作製が必要であった。
- (2) Sm^{2+} イオンからの蛍光は、すべてのアルカリ土類長石において、 $4f-4f$ 遷移によるスペクトルを示した。 Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ へと $^7\text{F}_1$ への遷移によるピークの強度比は、アルカリ土類長石の結晶系により大きく異なることが明らかとなった。この違いは、

Sm^{2+} イオンがアルカリ土類イオンと置換しており、その置換しているサイトが、六方晶系では反転対称を有しているのに対して、三斜晶系で反転対称を有していないことによると考えられた。

- (3) Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ への遷移によるピークの前後に見られるシャープなピークは、低温で測定すると消失および減衰していることより、違うサイトからのスペクトルであると考えられる。また、アルカリ土類イオンの種類により波長が異なる短波長側のブロードなピークも同様に、低温で測定すると消失することより、熱的に励起された Sm^{2+} イオンの $4f^65d$ 軌道から $4f^6$ 軌道への遷移であると推測された。

- (4)高周波マグネトロンスパッタリング法でケイ酸塩系ガラスを作製する際、Al化合物を添加することにより、 Sm^{3+} イオンから Sm^{2+} イオンへの還元が促進され、さらに、蛍光強度が約一桁増加することが明らかになった。この蛍光強度の増加は、 Al^{3+} イオンが Sm^{2+} イオンに対して溶媒的な働きをし、ガラス中への分散を促進したと考えられた。

- (5)アルミノケイ酸塩系ガラスについては、熱処理により Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_1$ ($J=0,1,2,3$) への遷移によるピークの蛍光強度が大幅に増加したが、ピーク位置および半値幅は変化しなかった。 $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ および $^7\text{F}_2$ への遷移と比較して $^7\text{F}_1$ への遷移の強度が極端に小さいことから、 Sm^{2+} イオンの配位対称性がかなり悪いことが明らかになった。

- (6)アルカリ土類長石の結晶系および置換したアルカリ土類イオンの違いは、 Sm^{2+} イオンの $4f^65d$ 状態のエネルギー準位に影響を及ぼすことが明らかになった。

- (7)アルミノケイ酸塩系ガラスに添加するAl化合物の種類は、 Sm^{2+} イオンの $4f^6$ の $^5\text{D}_0$ 準位には影響を及ぼさないが、 $4f^65d$ 状態のエネルギー準位に影響を及ぼすことが明らかになった。

- (8)アルカリ土類長石のアルカリ土類イオンのイオン半径が大きくなるにしたがい、 Sm^{2+} イオンの $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ への遷移によるピーク位置の波数が増加し、さらに、三斜晶系よりも六方晶系の方が高波数側になった。アルミノケイ酸塩系ガラス中の Sm^{2+} イオンは、 $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ への遷移によるピーク位置から、六方晶系の Sr^{2+} イオンと同等の大きさのサイトに存在すると推測された。一方、ピークの半値幅から、アルミノケイ酸塩系ガラスと比較してアルカリ土類長石中の Sm^{2+} イオンの配位子場のばらつきは、少ないことが明らかになった。

参考文献

- 1) 蛍光体同学会編, “蛍光体ハンドブック”, オーム社(1987), pp.110-125.
- 2) 中沢毅一郎, 応用物理, 40, 669 (1971).
- 3) A. S. M. M. Alam and B. D. Bartolo, *J. Chem. Phys.*, 47, 3790 (1967).
- 4) W. Lehman, *J. Lumin.*, 5, 87 (1972).
- 5) W. Kaiser, C. G. B. Garrett, and D. L. Wood, *Phys. Rev.*, 123, 766 (1961).
- 6) P. P. Sorokin, M. J. Stevenson, J. R. Lankard, and G. D. Pettit, *Phys. Rev.*, 127, 503 (1962).
- 7) P. D. Feofilov and A. A. Kaplyanskii, *Opt. Spectrosc.*, 12, 272 (1962).
- 8) R. Jaaniso and H. Bill, *Europhys. Lett.*, 16, 569 (1991).
- 9) T. Asatsuma, N. Umez, Y. Takemoto, and M. Kaneko, *J. Lumin.*, 64, 201 (1995).
- 10) J. Zhang, S. Huang, and J. Yu, *J. Lumin.*, 56, 51 (1993).
- 11) K. Hirao, S. Todoroki, and N. Soga, *J. Lumin.*, 55, 217 (1993).
- 12) A. Kurita, T. Kushida, T. Izumitani, and M. Matsukawa, *Opt. Lett.*, 19, 314 (1994).
- 13) K. Hirao, S. Todoroki, D. H. Cho, and N. Soga, *Opt. Lett.*, 18, 1586 (1993).
- 14) D. H. Cho, K. Hirao, K. Fujita, and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 327 (1996).
- 15) 田中耕一郎, 末元徹, 平尾一之, 応用物理, 65, 58 (1996).
- 16) M. Nogami, Y. Abe, K. Hirao, and D. H. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 2952 (1995).
- 17) H. Okumura, N. Kakuta, A. Ueno, R. Morimo, T. Mizushima, Y. Udagawa, and H. Namikawa, *Chem. Lett.*, 1989, 829.
- 18) 角田範義, 奥村博昭, 上野晃史, 並河洋, 日化, 1991, 1556.
- 19) 吉本文平, “鉱物工学”, 技報堂(1959), pp.644-660.
- 20) 櫛田孝司, 栗田厚, *Oplus E*, 102 (1993).

第6章 希土類イオンを含有するヘキサセルジアン のトライボルミネッセンス

6. 1 緒言

固体の破壊あるいは固体の摩擦に伴って、破壊面や損傷面から電子、イオン、フォトンおよび中性粒子などの放出が起こる現象は、フラクトエミッションと呼ばれている¹⁾⁻³⁾。これらの現象には、固体表面のバンド構造、固体に含まれる点欠陥や不純物に捕獲される電子の密度と準位、吸着分子の電子親和性、および固体表面創製時の履歴などが関与している。その中でも特に発光現象は、トライボルミネッセンスと呼ばれ、暗いところで砂糖をひき割った時に見られる白みがかった発光が古くから知られている身近な現象である⁴⁾。また、地震に伴う異常な電磁気現象のうちで、地殻の岩石の破壊による発光もトライボルミネッセンスと呼ばれている⁵⁾。BradyとRowell⁶⁾は、様々な雰囲気中での岩石の破壊によるトライボルミネッセンスを観察し、各々の雰囲気ガスに依存したスペクトルが得られており、雰囲気ガスのエキソ電子が発光の起源であると考えられている。分子性結晶の破壊によるトライボルミネッセンスは、明るい場所においてさえも容易に観察することができる⁷⁾。一方、長石を摩擦したり、雲母を剥がしたりする時の白色のトライボルミネッセンスは、暗いところでしか観察されない⁸⁾。

希土類イオンを含有する長石の一種であるヘキサセルジアン($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)は、破壊により種々の色の強い発光を示すことを見いだした。本章では、希土類イオンを含有するヘキサセルジアンの破壊発光の起源を明らかにし、フォトルミネッセンススペクトルとの比較を行う。

6. 2 トライボルミネッセンスの放出特性および放出機構

トライボルミネッセンスについては、様々な放出機構が提案されており、そのなかでWalton⁴⁾が歴史的な経緯を含めて詳しく解説を行っており、放出特性および放出機構については次のように報告している。多くの材料(例えば、砂糖)では、トライボルミネッセンスは、雰囲気ガスの誘電破壊により生じる。もし、ガス放電により生じた紫外光により材料が励起されフォトルミネッセンスを生じるのであれば(例えば、硝酸ウランウム)、トライボルミネッセンスは、その材料のフォトルミネッセンスからなる。二三の場合(例えば、砂糖、硝酸ウランウム)、ピエゾ電氣的に形成された場が破壊で観察されるガス放電を生じさせている。ドーブしたZnSのようなエレクトロルミネッセンス材料もまたピエゾ電氣性であり、トライボルミネッセンスはエレクトロルミネッセンス

とよく一致する。トライボルミネッセンスがフォトルミネッセンスと同一の材料（例えば、ヘキサフェニルカルボジホスホラン）で窒素ガス放電によるスペクトルが観察されないような放出機構が理解できない材料もある。さらには、クマリンは、フォトルミネッセンスを示さないがトライボルミネッセンスを示しており、これらの現象は、フランク-コンドン因子が成長するクラックの先端で発生する高い応力により変化を生じることから起こっていると考えられる。さらに、 γ 線およびX線を照射したハロゲン化アルカリ結晶は、弾性的および塑性的破壊によりトライボルミネッセンスを示す。このルミネッセンスは、転位とFセンターとの相互作用により電子を放出し、これらの自由電子が発光中心と再結合することによる二つのプロセスを伴っている。 γ 線およびX線を照射していないものまたは殆ど着色していないハロゲン化アルカリ結晶は、破壊により発光する。この発光は大部分がガス放電によるものであるが、アルカリ金属原子からの共鳴放射がある条件（例えば、NaCl結晶をアルゴン雰囲気中で破壊した場合）のもとで起こるとしている。

BradyとRowell⁶⁾は、アルゴン、ヘリウム、空気、水および真空中での花崗岩および玄武岩のトライボルミネッセンスを測定し、岩石の構成成分からの発光は見られず、雰囲気ガスからのスペクトルのみが観察された。そのスペクトルは、ピエゾ電気放電に見られる特徴的な閃光スペクトルであるが、花崗岩がピエゾ電気を有する鉱物からなっているのに対して、玄武岩がピエゾ電気を有する鉱物を含まないことより、ピエゾ電気励起モデルでは解釈が不可能であり、それゆえ、雰囲気ガスのエキソ電子励起による放電が可能な機構であるとした。

最近では、中山ら²³⁾により開発された真空中、大気中および各種気体雰囲気中で測定可能なトライボエミッション測定装置を用いた実験結果から、トライボエミッション放出特性およびトライボルミネッセンスの放出機構が提案されている。

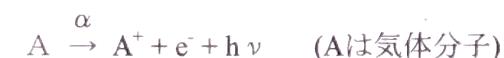
トライボエミッション現象は固体の抵抗率と深く関わっており、大気中においては金属からは弱く、また絶縁物質からは強く放出され、放出強度は、伝導体<半導体<絶縁体の順に増大する。トライボエミッションは、破壊によって成長しつつある新生面と関係しているため、同じ絶縁物質においても固体の硬さ、脆性および帯電のしやすさなどの物理的特性が影響する。

彼ら²³⁾は、各種の材料を大気中でダイヤモンド圧子によりスクラッチした時の、正、負の荷電粒子およびフォトンの放出強度の時間依存性を測定した。大気中では、金属および半導体においては、負の荷電粒子が主に放出され、セラミックスなどの絶縁体にお

いては、正、負、ほぼ同数の荷電粒子が検出される。一方、フォトンの放出は、金属では確認されず、半導体および絶縁体では荷電粒子放出に必ず付随しており、両者の間にはよい相関がみられることから、摩擦面近傍にマイクロプラズマが発生しているとした。このマイクロプラズマは、摩擦による新生面やその近傍に電荷分離が発生し、この電荷分離による高電界により周囲分子が放電する結果、発生する。高電界内においては加速された1個の電子（1次）電子は、1 cm進む間に α 作用により α 個の新しい（2次）電子を生成し、これはさらに3次電子を生成し電子なだれを発生させる。電圧の増大に伴いこの α 作用は増加し電子なだれは成長し、暗流を増大させ、ついには電界のギャップは破壊され火花放電が起こる。ここで α は衝突電離係数と呼ばれ、気体の電離する確立を表し、電界強度Eと雰囲気圧力pの関数であり、次式で表される。

$$\alpha = A \exp(-Bp/E) \quad (A, B \text{は気体固有の定数})$$

また、フォトンが同時に観察されていることより、この火花放電が摩擦面で発生し、次式の現象が発生していると考えられる。



したがって、固体種における電荷分離の発生の難易が、エミッション強度の大小関係を生じる一つの要因となるとしている。例えば、アルミニウムの陽極酸化皮膜（ Al_2O_3 ）を大気中でスクラッチした場合に発生する電場の強度は、 $10^6 \sim 10^7$ V/cmと計算されている。He、Ar、 O_2 および N_2 などの気体の火花放電が発生する電界強度は $10^4 \sim 10^5$ V/cmのオーダーであり、 Al_2O_3 のクラック内部において発生する電界強度より数桁小さいので、摩擦面近傍では火花放電の発生が可能である。さらに、彼ら²³⁾は、大気中においてダイヤモンドでスクラッチした各種材料表面からの負の荷電粒子（電子、負イオン）の放出強度の正の荷電粒子（正イオン）の放出強度に対する比と各種材料の抵抗率との関係について検討した。負の荷電粒子の放出強度比は、抵抗率の増大につれて減少し、抵抗率が約 $10^{14} \Omega \cdot cm$ で一定値となっている。絶縁体の場合は、上述のように周囲気体分子の放電により電子と正イオンが同数放出されるので、負の荷電粒子の放出強度比は本来1を示すはずであるが、実際には1より大きな値をとる。電子は周囲分子に付着し、負イオンとなるために、負イオンと正イオンのマイクロプラズマ内を通過する速度の比 μ^-/μ^+ と負の荷電粒子の放出強度比は一致すると考えられ、マイクロプラズマ内を通過する正、負イオンの移動度がマイクロプラズマ中での正、負イオンの再結合による消滅の割合を支配する。大気中においては、空気は水分を含んでおり、負の荷電粒子の放出強度比は、乾燥空気中におけるイオンの移動度の比 $\mu^-/\mu^+=1.57$ と水蒸気中におけるイオ

ンの移動度の比 $\mu^-/\mu^+=0.915$ との中間の値を示すと考えられている。

6. 3 実 験

6. 3. 1 試料の作製

Sm、Yb、CeおよびEuを含有するヘキサセルジアン($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)の作製は、三徳金属工業製、純度99.9 %の Sm_2O_3 粉末、純度99.9 %の Yb_2O_3 粉末、純度99.9 %の CeO_2 粉末および純度99.9 %の Eu_2O_3 粉末、高純度化学研究所製、純度99.95 %の BaCO_3 粉末、純度99.99 %の Al_2O_3 (2~3 μm) 粉末および純度99.9 %の SiO_2 (250 メッシュ以下) 粉末の各種酸化物粉末を用いて行った。 $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot\text{Sm}_{0.05}$ 、 $\text{Yb}_{0.05}$ 、 $\text{Ce}_{0.05}$ 、 $\text{Eu}_{0.05}$ の組成になるように秤量し、十分に混合を行った。混合粉末をニッカトー製アルミナるつぼ(SSA-S)に入れ、さらにそのアルミナるつぼを和光純薬工業製、顆粒状活性炭素で満たした一回り大きいもう一つのニッカトー製アルミナるつぼ(SSA-S)に入れフタをした。二重るつぼとし、高温で加熱することにより弱還元雰囲気を作製した。混合粉末は、電気炉中、室温から3 時間かけて1,800 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、1,800 $^{\circ}\text{C}$ で2 時間保持し、その後、1,600 $^{\circ}\text{C}$ までは0.028 K/sの速度で徐冷し、その後は室温まで電気炉内で徐冷した。

6. 3. 2 測 定

得られた試料の結晶相の同定は、理学製X線回折装置(RAD-RC)を用い電圧40 kV、電流200 mAで CuK_α 線(グラフアイトモノクロメータを使用)によって行った。

トライボルミネッセンスの測定は、油圧プレス機でアルミナるつぼから切り出した直方体の試料をプレスした時の発光の様子を薄暗い部屋の中でデジタルビデオカメラで記録し、ビデオカメラの映像をパソコンに取り込むことにより行った。このとき用いたデジタルビデオカメラのシャッター速度は、1/250 sであった。

トライボルミネッセンススペクトルの測定は、暗室でプレス時の発光をグレーティングモノクロメータで分光し、CCD検出器からパソコンに取り込んで行った。

フォトルミネッセンススペクトルの測定は、日立製蛍光光度計F3010を用いて室温で測定した。このとき用いた励起波長は、330 nmであり、バンドパスは、5 nmであった。

6. 4 結果および考察

6. 4. 1 析出結晶相

$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の融点は、1,740 $^{\circ}\text{C}$ ⁹⁾であるので、本研究の作製温度1,800 $^{\circ}\text{C}$ では、原料は

熔融状態であり、得られた試料は1,800 $^{\circ}\text{C}$ の熔融状態から析出してきたものである。得られた試料は、いずれも雲母とよく似た劈開性を有するものであった。

図6.1に、比較的大きな $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot\text{Sm}_{0.05}$ 結晶のX線回折図形を示す。X線回折測定は、劈開面に対して垂直な方向と平行な方向の2つの方向から行っている。結晶は、六方晶系を有しており、図に示した指数で表されるヘキサセルジアンである。そして、劈開面に対して垂直な方向から測定した回折線は、主に(00l)面からなることより、結晶の劈開が、ヘキサセルジアンの(00l)面に沿って起こっていることを示している。

図6.2に、c軸に垂直な方向からと平行な方向から見たヘキサセルジアンの結晶構造図⁹⁾を示す。ヘキサセルジアンは長石ではあるが、雲母と同様の層状構造を有しており、雲母では SiO_4 と AlO_4 の四面体からなる層が一層であるが、ヘキサセルジアンでは二層となっており、その層の間に Ba^{2+} イオンが入った構造をとっている。また、 Ba^{2+} イオンは、8つの O^{2-} イオンに囲まれており、反転対称を有している。

6. 4. 2 トライボルミネッセンス

図6.3に、希土類イオンを含有するヘキサセルジアンのトライボルミネッセンスの写真を示す。Sm含有ヘキサセルジアンは、赤色発光(図6.3(a))を示し、Yb含有ヘキサセルジアンは、緑色発光(図6.3(b))を示し、Ce含有ヘキサセルジアンは、青色発光(図6.3(c))を示し、Eu含有ヘキサセルジアンは、青緑色発光(図6.3(d))を示している。

6. 4. 3 フォトルミネッセンスとトライボルミネッセンススペクトルとの比較

図6.4に、Sm含有ヘキサセルジアンのトライボルミネッセンスとフォトルミネッセンススペクトルを示す。フォトルミネッセンススペクトルには、684 nm、695 nmおよび723 nmに3つのシャープなピークが見られる。これらの3つのピークは Sm^{2+} イオンのf-f電子遷移から生じている¹⁰⁾。図6.4で見られる Sm^{2+} イオンのf-f電子遷移のなかで、 $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ および $^7\text{F}_2$ への遷移は、電気双極子遷移によるものであり、 $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_1$ への遷移は、磁気双極子遷移によるものである¹¹⁾。図6.4において、 $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_1$ への遷移のピーク強度が $^5\text{D}_0$ から $^7\text{F}_0$ への遷移のピーク強度よりも大きい。このことは、 Sm^{2+} イオンが、反転対称を有している Ba^{2+} イオンのサイトに置換していることを示唆している。トライボルミネッセンススペクトルは、フォトルミネッセンススペクトルで見られた Sm^{2+} イオンによるピークに加えて、595 nmおよび642 nmにブロードな2つのピークが見られる。これらの2つのブロードなピークは、 Sm^{3+} イオンのf-f電子遷移により生じている¹²⁾。

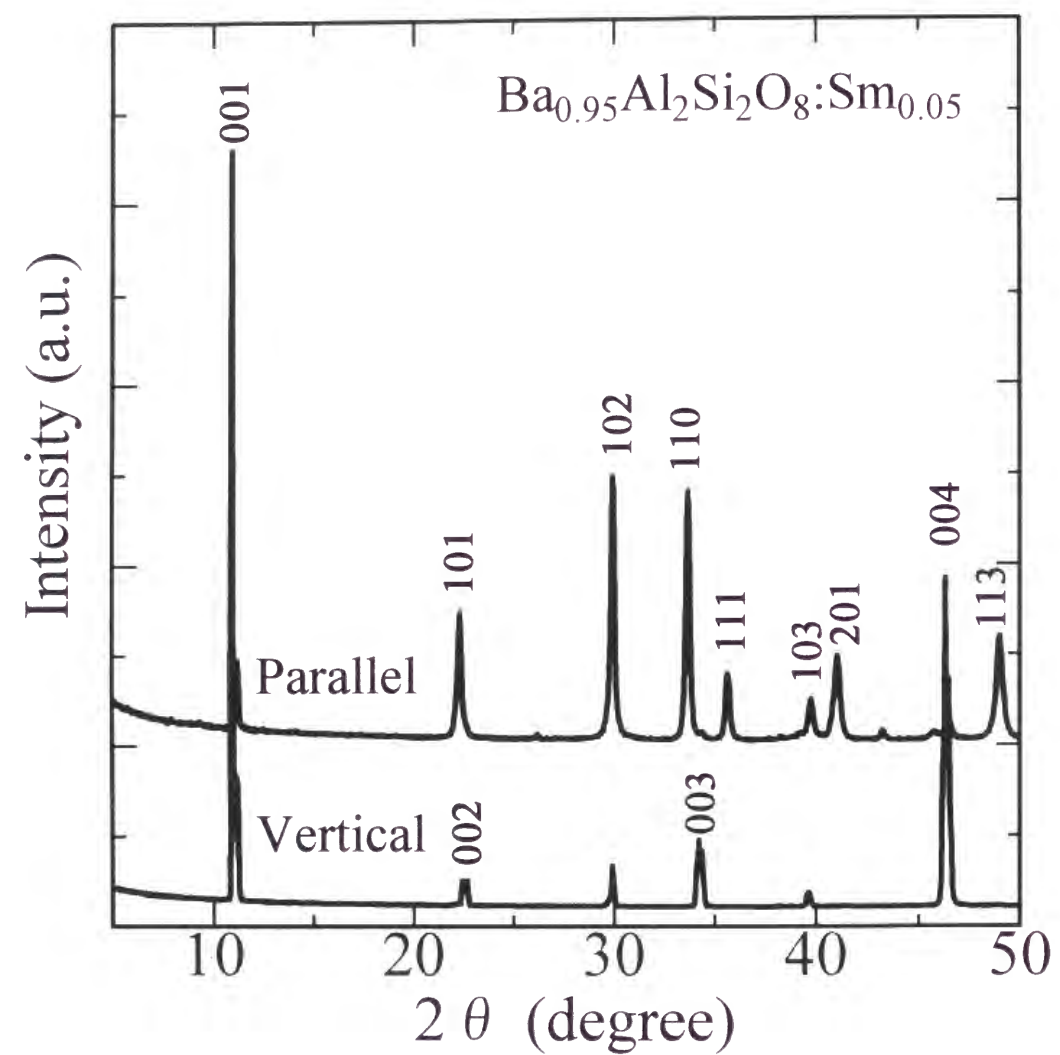


Fig.6.1 XRD patterns of $\text{Ba}_{0.95}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Sm}_{0.05}$ crystal. XRD measurements were carried out using two arrangements; the plane on which the X-rays are incident is vertical and parallel to the cleavage planes. The numbers in parentheses denote the Miller indices of hexacelsian.

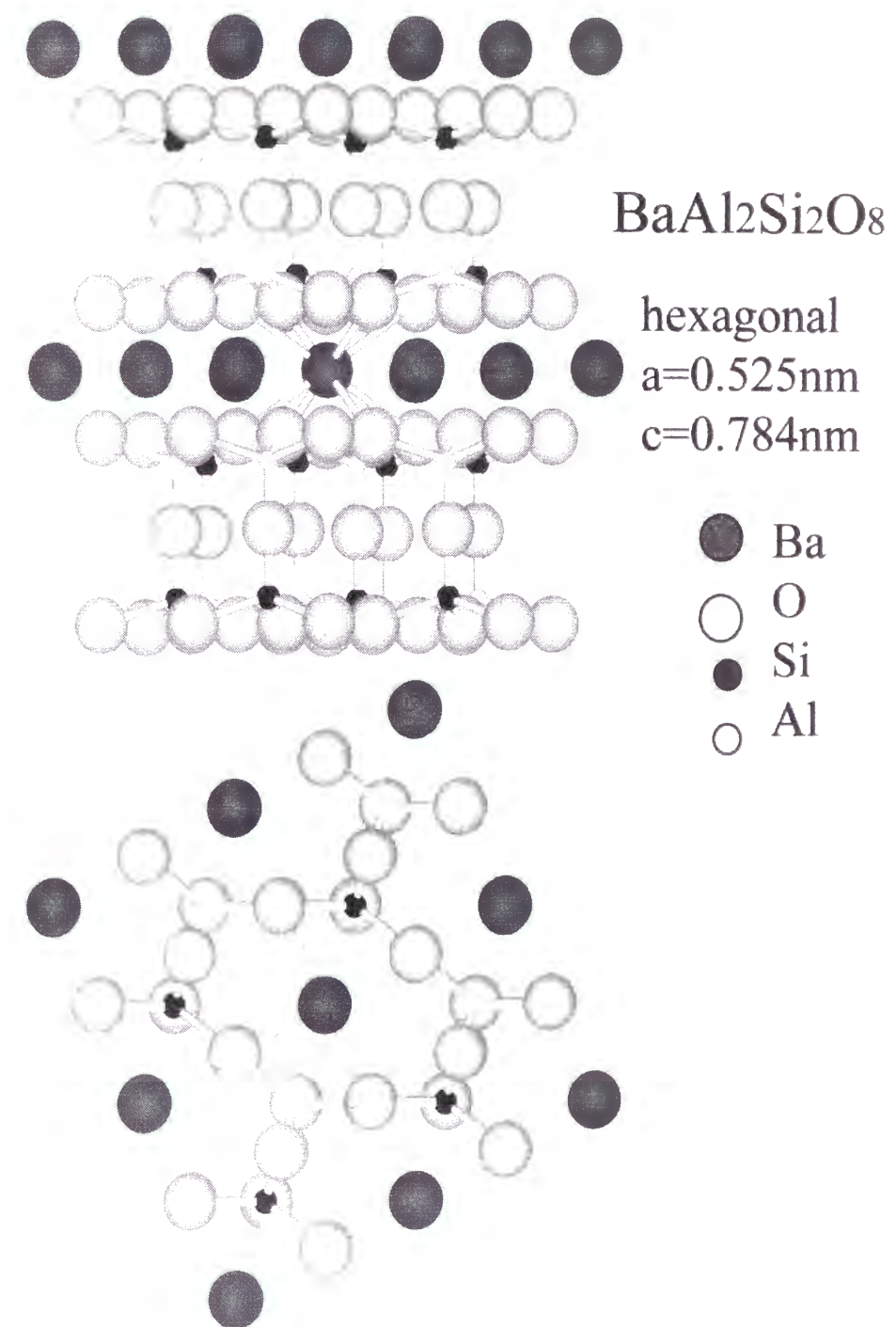


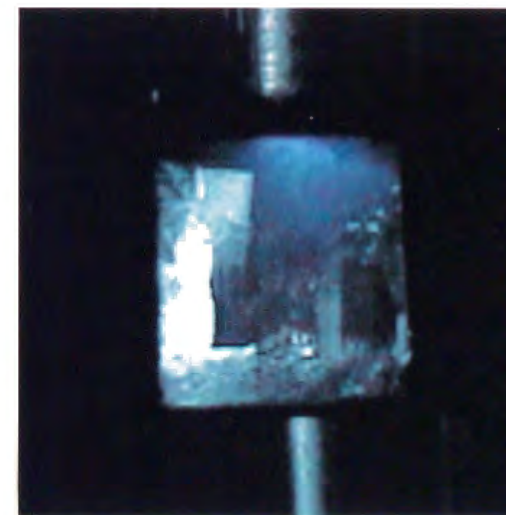
Fig.6.2 Crystal structure of hexacelsian viewed along directions perpendicular and parallel to the c -axis.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.6.3 Photographs of luminescence induced by fracture of rare earth ion-doped hexacelsians. (a), (b), (c) and (d) represent Sm-, Yb-, Ce- and Eu-doped hexacelsians, respectively.

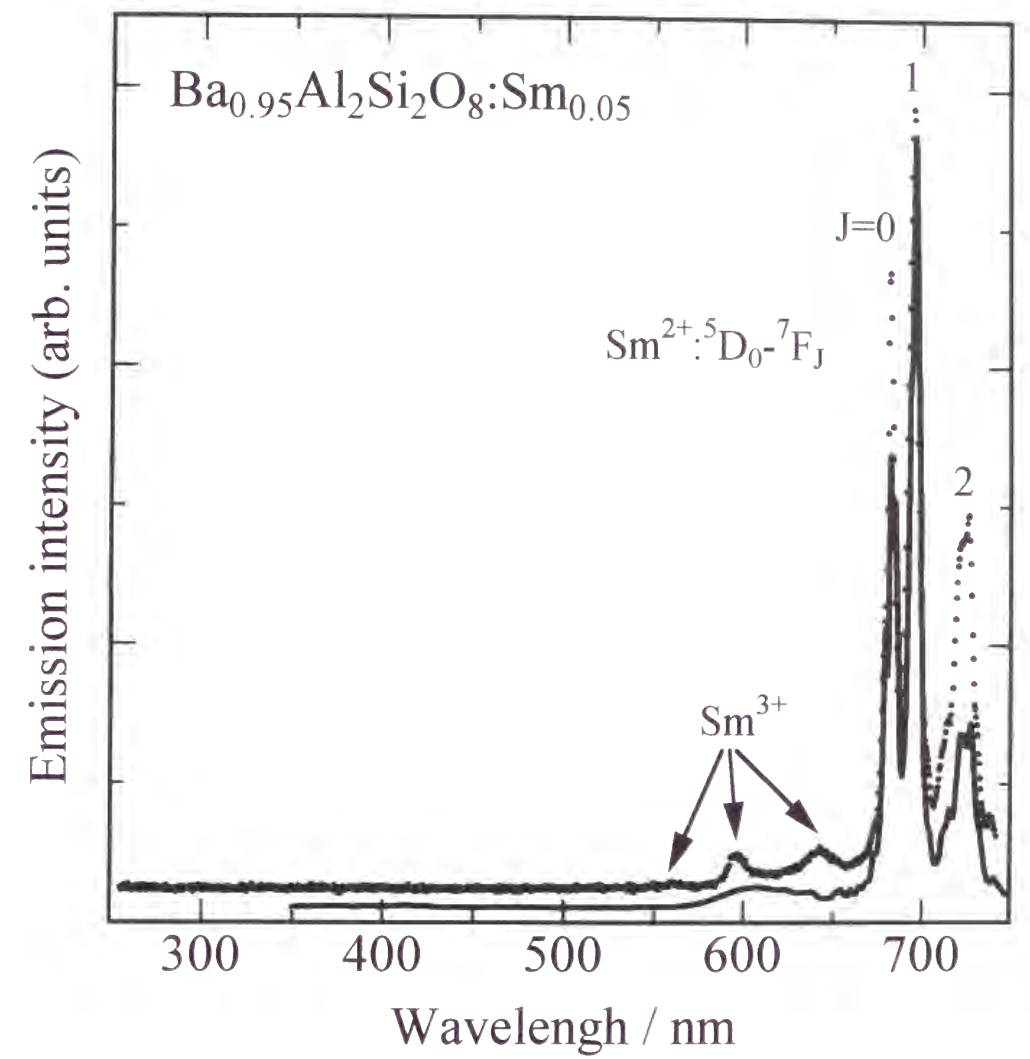


Fig.6.4 Comparison between the triboluminescence (dotted curve) and photoluminescence (solid curve) spectra of Sm-doped hexacelsians.

図6.5に、Yb含有ヘキサセルジアンの特ライボルミネッセンスとフォトルミネッセンススペクトルを示す。フォトルミネッセンススペクトルは、492 nmにブロードなピークが見られる。このピークは、Yb²⁺イオンの4f¹³5d¹から4f¹⁴への電子遷移から生じている¹³⁾。特ライボルミネッセンススペクトルでは、そのピークが長波長側にシフトし、523 nmにブロードなピークが見られる。

図6.6に、Ce含有ヘキサセルジアンの特ライボルミネッセンスとフォトルミネッセンススペクトルを示す。フォトルミネッセンススペクトルには、414 nmにブロードなピークが見られる。このピークは、Ce³⁺イオンの5d¹から4f¹への電子遷移から生じている¹⁴⁾。一方、特ライボルミネッセンススペクトルには、428 nmと496 nmにブロードな2つのピークが見られる。これらのブロードなピークは、フォトルミネッセンススペクトルと同様にCe³⁺イオンの5d¹から4f¹への電子遷移から生じており、ピークが2つ現れるのは、スピン軌道相互作用による4f電子の²F_{7/2}と²F_{5/2}への分裂によるものである¹⁵⁾。

図6.7に、Eu含有ヘキサセルジアンの特ライボルミネッセンスとフォトルミネッセンススペクトルを示す。フォトルミネッセンススペクトルには、373 nmと485 nmにブロードな2つのピークが見られる。485 nmのピークはEu²⁺イオンの4f⁶5d¹から4f⁷への電子遷移から生じている¹⁵⁾。373 nmのピークの起源は、2つ考えられる。1つの起源としては、Euを含有するBaMg(SO₄)₂で見られる358 nmのピークのように、Eu²⁺イオンのf-f電子遷移によるもの¹⁶⁾、もう1つの起源としては、Euを含有するヘキサセルジアンで見られる375 nmのピークのように、ヘキサセルジアン中のEu²⁺イオンの5d軌道の分裂によるもの¹⁷⁾が考えられる。これらの2つのピークの起源を正確に求めるには、発光寿命や発光強度の温度依存性などのさらなる実験を行う必要があると考えられる。特ライボルミネッセンススペクトルには、378 nmと515 nmにブロードな2つのピークが見られる。

これらの特ライボルミネッセンススペクトルは、それぞれのフォトルミネッセンススペクトルとよく一致したものであり、特に、f-f電子遷移によるルミネッセンスの場合に非常によく一致している。一方、f-d電子遷移によるルミネッセンスの場合は、特ライボルミネッセンススペクトルのピークが、フォトルミネッセンススペクトルのピークと比較して長波長側へシフトしている。さらに、Ce含有ヘキサセルジアンでは、フォトルミネッセンスでは1つのバンドであったものが、特ライボルミネッセンスでは2つのバンドに分裂している。スペクトルの細部は、わずかに異なるけれども特ライボルミネッセンスは疑いもなく希土類イオンから生じているものである。特ライボルミネッセンススペクトルで見られる希土類イオンの高価数状態からの発光およびf電子軌道の分裂など

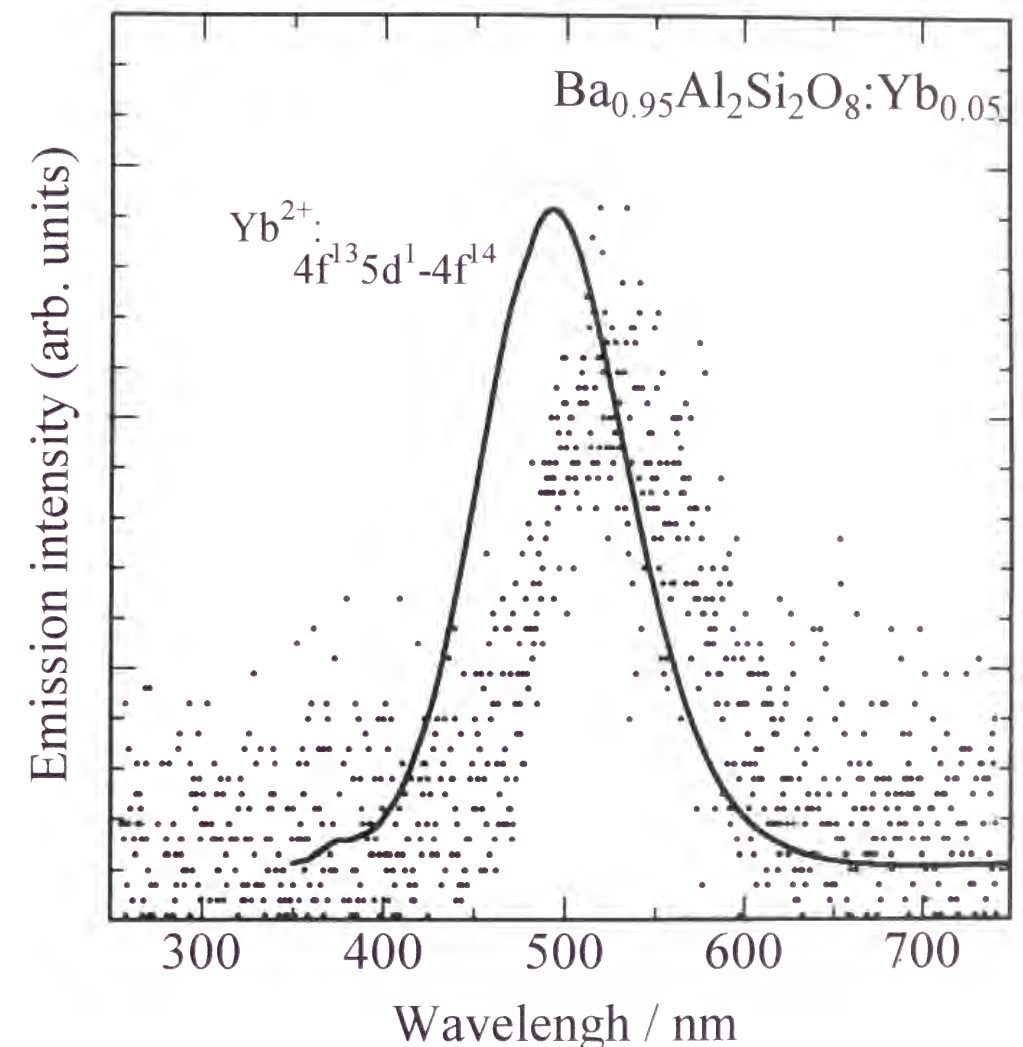


Fig.6.5 Comparison between the triboluminescence (dotted curve) and photoluminescence (solid curve) spectra of Yb-doped hexacelsians.

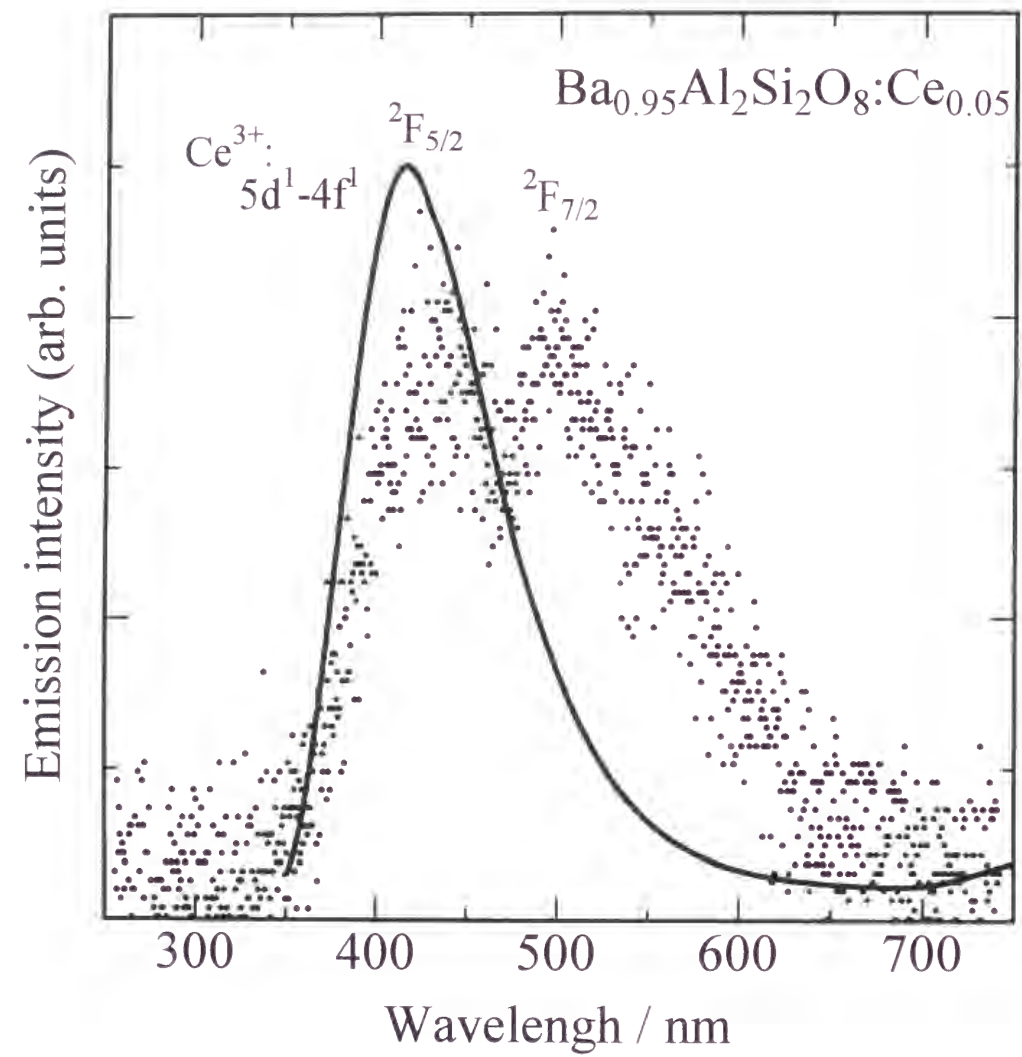


Fig.6.6 Comparison between the triboluminescence (dotted curve) and photoluminescence (solid curve) spectra of Ce-doped hexacelsians.

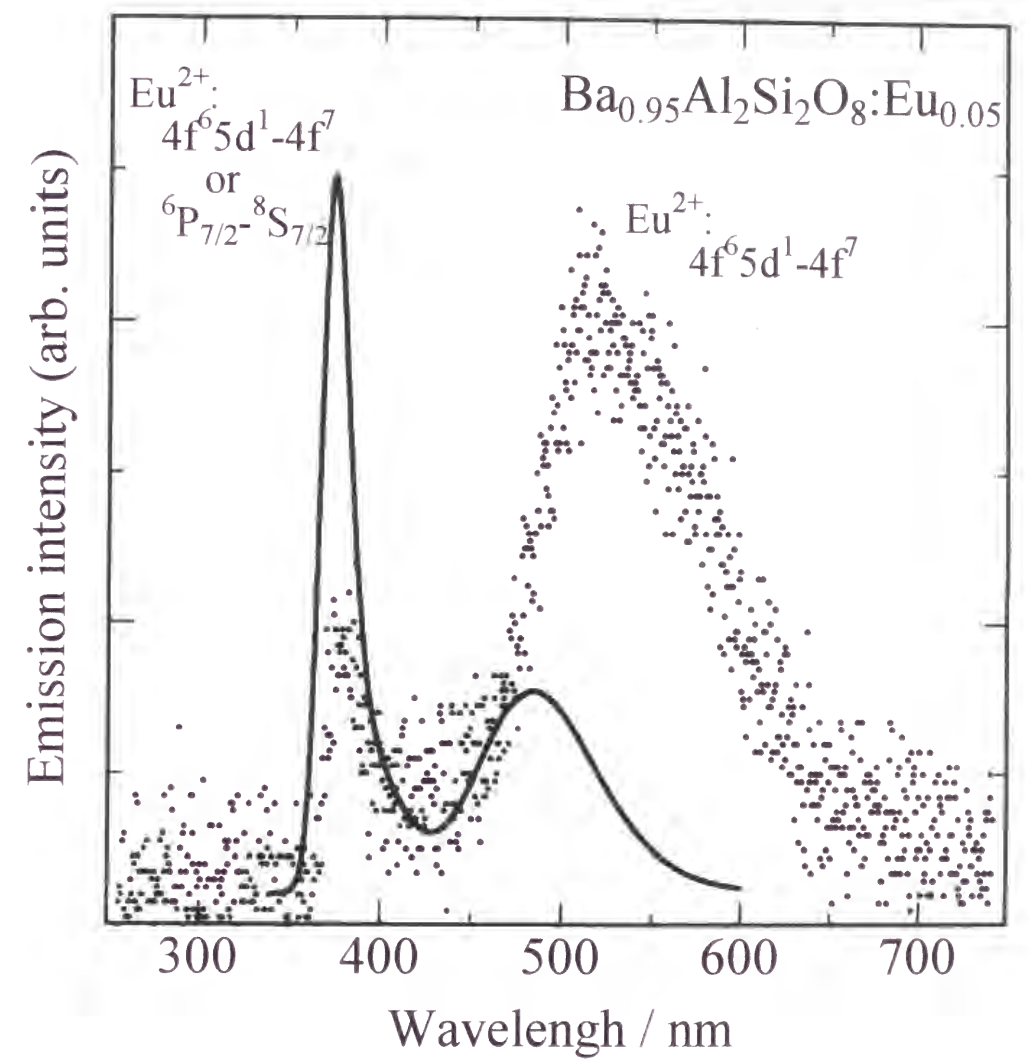


Fig.6.7 Comparison between the triboluminescence (dotted curve) and photoluminescence (solid curve) spectra of Eu-doped hexacelsians.

のフォトルミネッセンススペクトルとの差異は、ChapmanとWalton¹⁸⁾の希土類イオンを含有するフッ化物の系でも観察されている。彼らは、Tb、Dy、SmおよびEuをドーピングしたCaF₂単結晶のトライボルミネッセンスとフォトルミネッセンススペクトルで見られる差異を次のように説明している。発光している希土類イオンは、クラックが成長している先端のごく近傍に位置している。その領域では、加えられた破壊の応力は、局所温度を増加させることおよび結晶の格子を激しくゆがめるのに十分に集中されている。そのようなゆがみは、配位子場の強さを変化させ、電子軌道の分裂を誘発する。たとえ発光している希土類イオンがクラック先端の近傍よりもクラックのない結晶面に位置したとしても、それらのサイトの対称性は充分に変化する。

Sm含有ヘキサセルジアンの場合は、破壊表面のごく近傍に位置するいくらかのSm²⁺イオンが局所的な高温によってSm³⁺イオンに酸化されたと考えられる。Smイオンは、空気中では、2価の状態よりも3価の状態の方が安定である。それゆえ、トライボルミネッセンススペクトルには、Sm²⁺イオンによるピークに加えてSm³⁺イオンによるブロードなピークが見られる。Yb含有ヘキサセルジアンの場合は、破壊表面のごく近傍の結晶格子がゆがめられ、Yb²⁺イオンの配位子場の強さが変化したと考えられる。5d電子軌道は、4f電子軌道よりも配位子場の影響を強く受けるので、トライボルミネッセンススペクトルで見られるYb²⁺イオンによるピークの位置が、フォトルミネッセンススペクトルで見られるピークと比較して長波長側にシフトしている。Ce含有ヘキサセルジアンの場合は、トライボルミネッセンスとフォトルミネッセンススペクトルとの違いは、破壊表面のごく近傍のCe³⁺イオンの周りのゆがんだ構造および欠陥に由来すると考えられる。なお、トライボルミネッセンススペクトルのみで観察される、5d軌道から4f軌道の²F_{7/2}準位および²F_{5/2}準位への遷移による2つの発光バンドの起源については明確ではない。フランク-コンドン因子の変化により生じていると考えられるが、この現象を明らかにするには、更なる検討が必要である。Eu含有ヘキサセルジアンの場合は、破壊表面のごく近傍の結晶格子がゆがめられ、Eu²⁺イオンの配位子場の強さが変化したと考えられる。トライボルミネッセンススペクトルで見られるEu²⁺イオンによるピークの位置は、フォトルミネッセンススペクトルで見られるピークと比較して長波長側にシフトしているが、2つのピークのシフト量は異なる。この違いは、先ほど示したようにピークの起源が異なることによるのかもしれない。

発光のメカニズムの詳細は明らかではないが、トライボルミネッセンスは疑いもなく含有する希土類イオンによるものである。すなわち、含有する希土類イオンの励起は、

ヘキサセルジアンの破壊により生じた光子により行われていると思われる。ヘキサセルジアンの空間群はD_{6h}対称であるので piezoelectricity を有していないが¹⁹⁾、ヘキサセルジアンは、希土類イオンを含有しない時でさえも破壊により弱い白色光を発光する。BradyとRowell⁶⁾は、玄武岩のような piezoelectricity を有する鉱物を含まない岩石でも発光が観察されることより、piezoelectricity 励起モデルでは解釈が不可能であり、それゆえ、雰囲気ガスのエキソ電子励起による放電が可能な機構であると示唆している。中山²³⁾は、雲母を大気中で摩擦すると多くの荷電粒子を放出することを見いだしている。光子の放出は、金属では確認されず、半導体およびセラミックスでは荷電粒子放出に必ず付随しており、両者の間にはよい相関がみられることから、摩擦面近傍にマイクロプラズマが発生しているとした。このマイクロプラズマは、摩擦による新生面やその近傍に電荷分離が発生し、この電荷分離による高電界により周囲分子が放電する結果、発生する。電圧の増大に伴いこのα作用は増加し電子なだれは成長し、暗流を増大させ、ついには電界のギャップは破壊され火花放電が起こる。ここでαは衝突電離係数と呼ばれ、気体の電離する確立を表し、電界強度Eと雰囲気圧力pの関数であり、次式で表される。

$$\alpha = A \exp(-Bp/E) \quad (A, B \text{ は気体固有の定数})$$

また、光子が同時に観察されていることより、この火花放電が摩擦面で発生し、次式の現象が発生していると考えられる。

$$\alpha$$

$$A \rightarrow A^+ + e^- + h\nu \quad (A \text{ は気体分子})$$

したがって、固体種における電荷分離の発生の難易が、エミッション強度の大小関係を生じる一つの要因となるとしている。彼ら²³⁾の測定結果では、荷電粒子の放出強度、すなわち、光子の放出強度が雲母で顕著に大きくなっていることより、雲母構造を有する化合物は電荷分離の発生が容易であると考えられる。本研究で検討しているヘキサセルジアンは、図6.2に示すように、長石ではあるが、雲母と同様の層状構造を有しており、雲母ではSiO₄とAlO₄の四面体からなる層が一層であるが、ヘキサセルジアンでは二層となっており、その層の間にBa²⁺イオンが入った構造をとっている。すなわち、ヘキサセルジアンは、応力によりBa²⁺イオンの層で容易に劈開し、電荷分離が起こりやすいと推測される。

図6.8に示すように、Sm、Yb、CeおよびEu含有ヘキサセルジアンは、紫外および可視領域にSm²⁺、Yb²⁺、Ce³⁺およびEu²⁺イオンのf-d電子遷移によるブロードなバンドを有している。すなわち、ヘキサセルジアンの破壊による大気中のガス放電から光子を生じ、

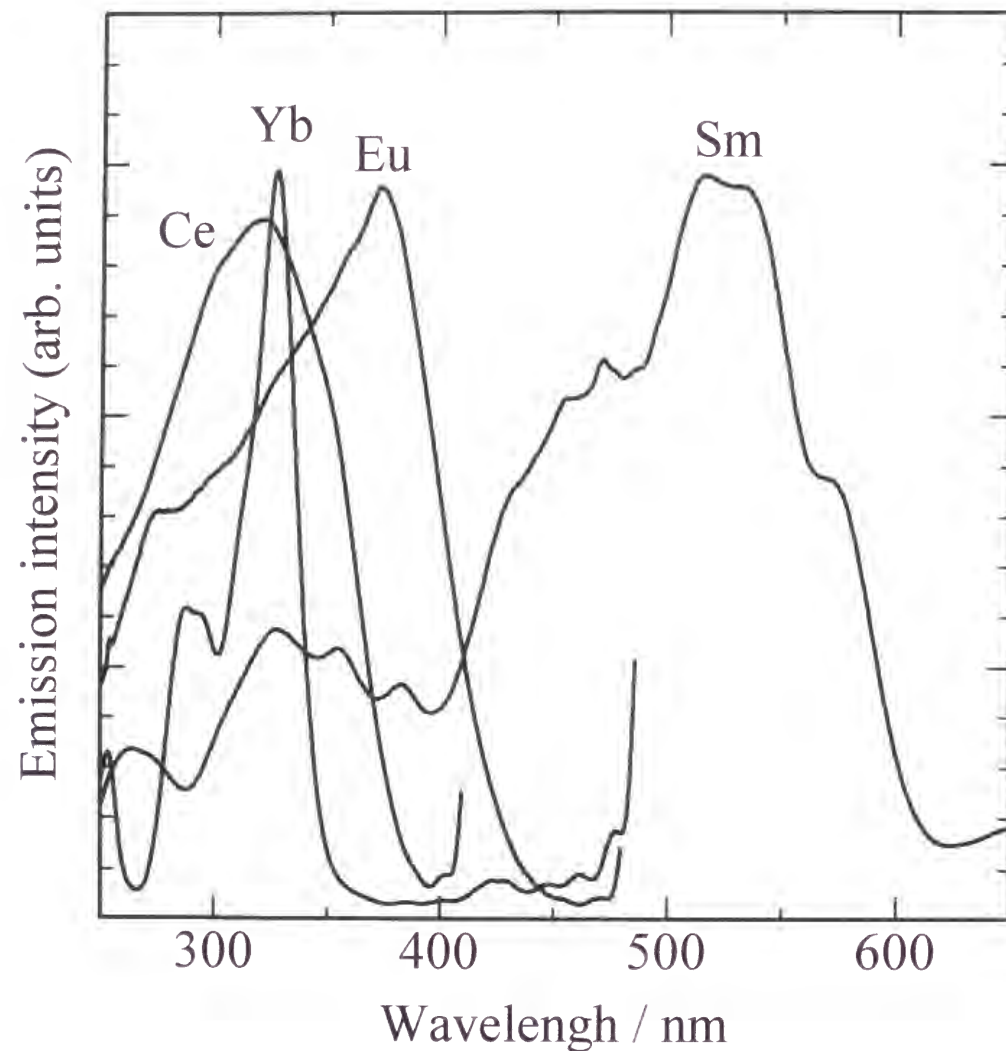


Fig.6.8 Excitation spectra of Sm-, Yb-, Ce- and Eu-doped hexacelsians.
Doped rare earth ions are presented in the figures.

その光子によって、紫外および可視領域にブロードな吸収帯を持つドーパされた希土類イオンが励起され、トライボルミネッセンスを示したと考えられる。

6. 5 結 言

希土類イオンを含有するヘキサセルジアン発光現象について、トライボルミネッセンスと希土類イオンの種類およびフォトルミネッセンスとの関係について検討した結果、次の事柄が明らかになった。

- (1) Sm、Yb、Ce および Eu を含有するヘキサセルジアンは、破壊により、赤色発光、緑色発光、青色発光および青緑色発光とそれぞれ異なる色を示した。
- (2) 破壊による発光は、それぞれの希土類イオンの電子遷移によるものである。
- (3) f-f電子遷移によるルミネッセンスの場合は、トライボルミネッセンスとフォトルミネッセンススペクトルはよく一致した。
- (4) d-f電子遷移によるルミネッセンスの場合は、トライボルミネッセンススペクトルのピークが、フォトルミネッセンススペクトルのピークと比較して長波長側へシフトした。さらに、Ce含有ヘキサセルジアンでは、トライボルミネッセンススペクトルは、発光バンドが2つのバンドに分裂し、フォトルミネッセンススペクトルには見られない発光バンドが現れた。破壊による結晶格子の歪みから希土類イオンの配位子場が異なり、配位子場の影響を受けやすいf-d電子遷移によるルミネッセンスが異なると考えられた。

参考文献

- 1) 榎本祐嗣, 静電気学会誌, 15, 433 (1991).
- 2) 中山景次, 静電気学会誌, 15, 421 (1991).
- 3) 中山景次, セラミックス, 32, 9 (1997).
- 4) A. J. Walton, *Adv. Phys.*, 26, 887 (1977).
- 5) J. Derr, *Bull. Seismological Soc. Am.*, 63, 2177 (1973).
- 6) B. T. Brady and G. A. Rowell, *Nature*, 321, 488 (1986).
- 7) R. Nowak, A. Krajewska, and M. Samoc, *Chem. Phys. Lett.*, 94, 270 (1983).
- 8) 堀秀道, “楽しい鉱物学”, 草思社(1990), p.33.
- 9) 吉本文平, “鉱物工学”, 技報堂(1959), pp.644-660.
- 10) T. Izumitani and S. A. Payne, *J. Lumin.*, 54, 337 (1993).

- 11) 櫛田孝司, 栗田厚, *Oplus E*, 102 (1993).
- 12) H. Okumura, N. Kakuta, A. Ueno, R. Morimo, T. Mizushima, Y. Udagawa, and H. Namikawa, *Chem. Lett.*, 829 (1989).
- 13) F. C. Palilla, B. E. O'Reilly, and V. J. Abbruscato, *J. Electrochem. Soc.*, 117, 87 (1970).
- 14) G. Blasse and A. Bril, *Philips Technical Rev.*, 31, 304 (1970).
- 15) T. Hoshina, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 48, 1261 (1980).
- 16) F. M. Ryan, W. Lehmann, D. W. Feldman, and J. Murphy, *J. Electrochem. Soc.*, 121, 1475 (1974).
- 17) K. R. Laud, E. F. Gibbons, T. Y. Tien, and H. L. Stadler, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 918 (1971).
- 18) G. N. Chapman and A. J. Walton, *J. Phys. C*, 16, 5543 (1983).
- 19) B. P. Chandra, *Nucl. Tracks*, 10, 225 (1985).

結 論

本研究では、緒言にも示したように配位子場制御による遷移金属イオンおよび希土類イオンをドーブした結晶およびガラスの光学特性への影響を明らかにすることを目的とし、まず、ガラス結晶化法およびゾル・ゲル法を用いて遷移金属イオンを含有する微粒子を作製し、微粒子に取り込まれた遷移金属イオンの配位子場に与える微粒子の大きさの影響について検討を行った。遷移金属イオンとしては Cr^{3+} 、 Co^{2+} および Fe^{3+} イオンを選び、ホスト材料としてのスピネル結晶を微粒子にすることで透明な材料を作製した。吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定を行い d-d 電子遷移によるスペクトルをもとに遷移金属イオンの配位状態および配位子場の強さについて検討を行った。

次に、希土類イオンとしては Sm^{2+} イオンに注目し、アルミノケイ酸塩系結晶中の Sm^{2+} イオンの配位子場にアルカリ土類イオンの種類が与える影響、およびケイ酸塩系ガラス中の Sm^{2+} イオンの配位子場に Al^{3+} イオンの添加が与える影響について検討を行った。アルミノケイ酸塩系結晶としては、アルカリ土類長石 ($\text{RAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{R}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) を用い、蛍光スペクトルに見られる f-f 電子遷移によるピーク位置およびピーク幅から、配位子場の強さおよびそのばらつきについて検討を行い、アルミノケイ酸塩系ガラスの結果との比較を行った。さらに、層間の Ba^{2+} イオンのサイトに Sm^{2+} 、 Yb^{2+} 、 Ce^{3+} 、および Eu^{2+} の希土類イオンを置換させたヘキサセルジアンについてそのトライボルミネッセンスの起源を明らかにし、トライボルミネッセンススペクトルとフォトルミネッセンススペクトルに見られる f-f 電子遷移および d-f 電子遷移によるスペクトルの相違から、破壊時に生じる配位子場の変化について検討を行った。

本研究は、全 6 章と総括からなっている。

第 1 章は、緒言であり、本研究の背景と目的および概要について述べた。

第 2 章においては、結晶相として正スピネル結晶の $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ が析出した透明結晶化ガラスを作製し、熱処理温度と析出した結晶の大きさとの関係および可視吸収スペクトルとの関係について検討し、析出結晶サイズの Cr^{3+} イオンの配位子場への影響について述べた。ガラスを 850 °C から 1,050 °C の温度範囲で熱処理することにより、 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ 結晶が析出した透明結晶化ガラスが得られた。析出した $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ 結晶粒径は、熱処理温度の増加にともない 5 nm から 10 nm へと大きくなった。 Cr^{3+} イオンの $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ 遷移に基づく吸収は、ガラスでは約 650 nm に、結晶化ガラスでは 530 nm から 557 nm に現れた。これは結晶化に伴う Cr^{3+} イオンの配位子場強度の増加を示すもので

あり、 Cr^{3+} イオンが ZnAl_2O_4 結晶中に取り込まれていることを示した。また、析出結晶サイズが小さくなるにしたがい Cr^{3+} イオンの配位子場強度が減少した。このことは、微結晶における表面層の効果と、結晶中の Cr^{3+} イオン濃度の増加によると推測された。

第3章においては、結晶相として逆スピネル結晶の $\text{LiGa}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ が析出した透明結晶化ガラスを作製し、熱処理温度と析出した結晶の大きさとの関係および可視吸収スペクトルとの関係について検討し、析出結晶サイズの配位子場への影響について述べた。ガラスを $750\text{ }^\circ\text{C}$ から $850\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理することにより、 $\text{LiGa}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ 結晶が析出した透明結晶化ガラスが得られた。析出した $\text{LiGa}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ 結晶は、熱処理温度の増加にともない 5 nm から 10 nm へと大きくなった。四配位の Co^{2+} イオンの ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ 遷移に基づく吸収ピークは、ガラスと透明結晶化ガラスとでは異なり、 Co^{2+} イオンが LiGa_5O_8 結晶中に取り込まれ、四面体サイトの Ga^{3+} イオンと置換していることを示した。 LiGa_5O_8 結晶中の Co^{2+} イオンの配位子場は、析出結晶のサイズおよび格子定数のわずかな違いには影響を受けなかった。このことは、四面体サイトの Co^{2+} イオンのエネルギーレベルの結晶場分裂は、八面体サイトの Cr^{3+} イオンと同様であるが、結晶場パラメータの値は、八面体サイトの Cr^{3+} イオンと比較して、四面体サイトの Co^{2+} イオンの方が十分に小さいことから、結晶場の強度の変化が少ないからであると説明された。

第4章においては、ゾル・ゲル法を用いて透光性の $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Fe}^{3+}$ 膜および $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ 膜を作製し、熱処理温度と結晶サイズならびに結晶構造との関係および可視吸収スペクトルならびに蛍光スペクトルとの関係について検討し、 Fe^{3+} イオンおよび Co^{2+} イオンの配位子場の変化について述べた。ゲルを $500\text{ }^\circ\text{C}$ から $900\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理することにより、透光性の $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Fe}^{3+}$ 膜および $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ 膜が得られた。得られた膜は、(110) 優先配向した LiAl_5O_8 膜であり、その結晶構造は、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の熱処理で無秩序相から秩序相へと変化した。また、 LiAl_5O_8 結晶の大きさは、熱処理温度の増加にともない 3 nm から 11 nm へと増加した。無秩序相 $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Fe}^{3+}$ では、蛍光スペクトルにおいてブロードなピークのみが観察されたが、秩序相では長波長側にブロードなピークを伴うゼロフォノン線が約 660 nm に観察され、これらのピークは、四面体サイトの Al^{3+} イオンと置換した Fe^{3+} イオンの ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ から ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ への遷移によるものと帰属された。同様に、無秩序相 $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ では蛍光スペクトルにおいてブロードなピークのみが観察され、秩序相では長波長側にブロードなピークを伴うゼロフォノン線が約 658 nm に観察され、これらのピークは、四面体サイトの Al^{3+} イオンと置換した Co^{2+} イオンの ${}^4\text{T}_1(\text{P})$ から ${}^4\text{A}_2$ への遷移によるものと帰属された。さらに、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理を行った秩序相 $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Fe}^{3+}$ 膜および

秩序相 $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ 膜のゼロフォノン線の強度は、いずれも $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理を行った膜のものよりも小さい。このことは、結晶サイズの小さいことが、デバイ温度の低温化につながり、それゆえ、デバイ-ワラー因子すなわちフォノン放出を伴う遷移に対するゼロフォノン線の強度比が小さくなったと考えられた。

第5章においては、 Sm^{2+} イオンを含有するアルミノケイ酸塩系結晶およびガラスを作製した。アルミノケイ酸塩系結晶としてアルカリ土類長石、 $\text{RAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($\text{R}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) を選び、アルカリ土類イオンの違いによる Sm^{3+} イオンの Sm^{2+} イオンへ還元性および Sm^{2+} イオンの発光スペクトルに及ぼす影響を検討し、 Sm^{2+} イオンの配位子場に与える影響について述べた。アルミノケイ酸塩系ガラスについては、高周波スパッタリング法を用いてケイ酸塩系ガラスを作製する時に添加した Al 化合物が Sm^{2+} イオンの発光スペクトルに及ぼす影響を検討し、 Al^{3+} イオンの添加が Sm^{2+} イオンの配位子場に与える影響について述べた。弱還元性雰囲気中で大部分の Sm^{3+} イオンが Sm^{2+} イオンに還元される温度は、アルカリ土類イオンのイオン半径が大きくなるほど低くなることが明らかになった。 Sm^{2+} イオンからの蛍光は、すべてのアルカリ土類長石において、 $4\text{f}-4\text{f}$ 電子遷移によるスペクトルを示し、 Sm^{2+} イオンの ${}^5\text{D}_0$ から ${}^7\text{F}_0$ へと ${}^7\text{F}_1$ への遷移によるピークの強度比は、アルカリ土類長石の結晶系により大きく異なることが明らかとなった。この違いは、 Sm^{2+} イオンがアルカリ土類イオンと置換しており、その置換しているサイトが、六方晶系では反転対称を有しているのに対して、三斜晶系で反転対称を有していないことにより生じていると考えられた。また、結晶系および置換したアルカリ土類イオンの違いは、 Sm^{2+} イオンの $4\text{f}^65\text{d}$ 状態のエネルギー準位に影響を及ぼすことが明らかになった。ケイ酸塩系ガラスを作製する際、 Al 化合物を添加することにより、 Sm^{3+} イオンから Sm^{2+} イオンへの還元が促進され、さらに、蛍光強度が約一桁増加することが明らかになった。この蛍光強度の増加は、 Al^{3+} イオンが Sm^{2+} イオンに対して溶媒的な働きをし、ガラス中への分散を促進したと考えられた。熱処理により Sm^{2+} イオンの ${}^5\text{D}_0$ から ${}^7\text{F}_j$ ($j=0,1,2,3$) への遷移によるピークの蛍光強度が大幅に増加したが、ピーク位置および半値幅は変化しなかった。添加する Al 化合物の種類は、 Sm^{2+} イオンの 4f^6 の ${}^5\text{D}_0$ 準位には影響を及ぼさないが、 $4\text{f}^65\text{d}$ 状態のエネルギー準位に影響を及ぼすことが明らかになった。アルカリ土類長石のアルカリ土類イオンのイオン半径が大きくなるにしたがい、 Sm^{2+} イオンの ${}^5\text{D}_0$ から ${}^7\text{F}_0$ への遷移によるピーク位置の波数が増加し、さらに、三斜晶系よりも六方晶系の方が高波数側になった。アルミノケイ酸塩系ガラス中の Sm^{2+} イオンは、 ${}^5\text{D}_0$ から ${}^7\text{F}_0$ への遷移によるピーク位置から、六方晶系の Sr^{2+} イオンと同等の大きさのサイトに存在す

ると推測された。一方、ピークの半値幅から、アルミノケイ酸塩系ガラスと比較してアルカリ土類長石中の Sm^{2+} イオンの配位子場のばらつきは少ないことが明らかになった。

第6章においては、希土類イオンを含有するヘキサセルジアン¹の破壊発光について検討し、トライボルミネッセンスとフォトルミネッセンススペクトルとの比較から、発光の起源および希土類イオンの配位子場の変化について述べた。ヘキサセルジアンは、含有する希土類イオンの種類によりそれぞれ発光色が異なり、赤色発光、緑色発光、青色発光および青緑色発光と種々の発光色を示した。これらのトライボルミネッセンススペクトルは、フォトルミネッセンススペクトルとよく一致しており、破壊による発光は、それぞれの希土類イオンの電子遷移によるものであると推測された。破壊は、 Ba^{2+} イオンの層で劈開が起こり、その時に生じる電荷分離による高電圧で劈開面の周囲の雰囲気ガスが放電してマイクロプラズマを生じ、生成した光子により希土類イオンが励起されたと考えられた。また、希土類イオンの f-f 電子遷移によるトライボルミネッセンスとフォトルミネッセンススペクトルはよく一致したが、d-f 電子遷移によるルミネッセンスの場合は、トライボルミネッセンススペクトルのピークが、フォトルミネッセンススペクトルのピークと比較して長波長側へシフトした。さらに、Ce 含有ヘキサセルジアンでは、トライボルミネッセンススペクトルは、発光バンドが2つのバンドに分裂し、フォトルミネッセンススペクトルには見られない発光バンドが現れた。これらのスペクトルの違いは、破壊による結晶格子の歪みから希土類イオンの配位子場が異なり、配位子場の影響を受けやすい d-f 電子遷移によるルミネッセンスが異なると考えられた。

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文作成の全般にわたり、終始御指導を承りました京都大学曾我直弘教授、平尾一之助教授、田中勝久助手に心から感謝の意を捧げます。

本研究に対し有益な御教示と御助言を頂きました京都大学小久保正教授、横尾俊信教授に深く謝意を表します。

本研究を進めるにあたり、種々の御協力をしていただきました京都大学工学部曾我研究室の皆様方に感謝いたします。

本研究は、主に兵庫県立工業技術センターにて行ったもので、長期に渡り遂行できたことは、元兵庫県立工業技術センター次長橋詰源蔵博士ならびに無機材料部長元山宗之博士の御指導と御鞭撻の賜物であり、ここに厚く御礼申し上げます。さらに、研究を実質的に遂行するのに御協力をいただきました兵庫県立工業技術センター網田佳代子博士、松井博博士、高谷泰之博士ならびに吉岡秀樹主任研究員に心から感謝いたします。

また、本研究を進めるにあたり、種々の御協力をしていただいた兵庫県立工業技術センター無機材料部の皆様方に感謝いたします。

原 著 論 文 の リ ス ト

第 2 章

「 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Cr}^{3+}$ 含有透明結晶化ガラスの微細構造と光吸収スペクトル」
石原嗣生, 田中勝久, 平尾一之, 曾我直弘,
材料, 42, 484-489 (1993).

「 Cr^{3+} イオンを含む透明結晶化ガラスの光学的性質と作製」
田中勝久, 石原嗣生, 平尾一之, 曾我直弘,
Journal of the Ceramic Society of Japan, 101, 102-104 (1993).

第 3 章

「Preparation and Optical Properties of Transparent Glass-Ceramics Containing Cobalt(II) Ions」
K.Tanaka, T.Mukai, T.Ishihara, K.Hirao, N.Soga, S.Sogo, M.Ashida, R.Kato,
Journal of the American Ceramic Society, 76, 2839-2845 (1993).

「Microstructure and Optical Absorption Spectra of Transparent Glass-Ceramics Containing $\text{LiGa}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ 」
T.Ishihara, K.Tanaka, K.Hirao, N.Soga,
Bulletin of the Chemical Society of Japan, 67, 994-998 (1994).

第 4 章

「Optical properties of $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Fe}^{3+}$ film prepared by the sol-gel method」
T.Ishihara, K.Tanaka, K.Hirao, N.Soga,
Sol-Gel Optics III(SPIE), 2288, 668-677 (1994). (PROCEEDINGS)

「Synthesis and Optical Properties of Transparent $\text{LiAl}_5\text{O}_8\text{:Co}^{2+}$ Films by the Sol-Gel Method」
T.Ishihara, K.Tanaka, K.Hirao, N.Soga,
Bulletin of the Chemical Society of Japan, 70, 1347-1351 (1997).

第 5 章

「高周波スパッタ法による $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{2+}$ 薄膜の蛍光特性に及ぼす Al 化合物の添加の影響」
石原嗣生, 田中勝久, 平尾一之, 曾我直弘,
日本化学会誌, 6, 430-434 (1997).

「RF スパッタリング法で作製した $\text{SiO}_2\text{:Sm}^{2+}$ 膜の蛍光特性に及ぼす熱処理の影響」
石原嗣生, 田中勝久, 平尾一之, 曾我直弘,
Journal of the Ceramic Society of Japan, 105, 519-521 (1997).

第 6 章

「Fract-Luminescence of Rare Earth Element -Doped Hexacelsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)」
T.Ishihara, K.Tanaka, K.Hirao, N.Soga,
Japanese Journal of Applied Physics, 36, L781-L783 (1997).